

## **Estudo da utilização de embalagens biodegradáveis na conservação de framboesas *Rubus idaeus* L.**

**Tomás Manuel Pita Olival Osório Lélis**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Alimentar**

Orientador(es): Doutora Margarida Gomes Moldão Martins

Doutor Vítor Manuel Delgado Alves

**Júri:**

Presidente: Doutora Maria Luísa Louro Martins, Professora Auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutora Margarida Gomes Moldão Martins, Professora Associada com Agregação do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Doutora Marta Maria Moniz Nogueira de Abreu, Investigadora Auxiliar do(a) Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, I.P.

## **Agradecimentos**

Este trabalho é a conclusão de muitos anos de esforço e dedicação durante a minha vida académica. Contudo, isto não seria possível sozinho.

Deste modo,

Agradeço ao Professor Vítor Alves pelo todo o seu apoio, disponibilidade e cooperação, que foi crucial para chegar a este aguardado desfecho.

Agradeço à Professor Margarida Moldão por toda a sua orientação, compreensão e principalmente pela sua motivação em procurar soluções para me ajudar.

Por fim, agradeço à minha família que esteve sempre presente durante este longo percurso.

## Resumo

O objetivo principal desta dissertação foi estudar a aplicabilidade de películas biodegradáveis na conservação de framboesas em comparação com uma película convencional. Foi efetuada a caracterização de uma película termoplástica aderente à base de amido, com datas de produção distintas (película B com mais 6 meses do que a película A) e de uma película de policloreto de vinilo (C). As amostras foram estabilizadas em condições de humidade relativa estabelecidas. Foram caracterizadas em termos de: espessura, propriedades mecânicas, propriedades de barreira ao vapor de água e as propriedades higroscópicas. A segunda fase compreendeu a avaliação do comportamento das respetivas películas na conservação de framboesa a 4°C, comparativamente a uma amostra sem película. O controlo analítico foi efetuado ao longo de 10 dias e compreendeu a determinação de: composição da atmosfera interna da embalagem, taxa de respiração do fruto, perda de massa, textura, acidez, pH e teor de sólidos solúveis. As películas biodegradáveis apresentaram maior resistência aos testes de extensão, porém a película de PVC demonstrou ser uma barreira mais intensa ao vapor de água. Em termos de propriedades higroscópicas, todas as películas apresentaram capacidade nula de adsorção de vapor de água e absorção de água. Na conservação das framboesas, a diferença mais significativa consistiu na perda de massa ao longo do tempo de armazenamento. A película de PVC, sendo maior barreira ao vapor de água, permitiu uma menor perda de massa dos frutos e promoveu uma maior alteração da atmosfera interna das embalagens. De salientar que todas estas alterações não foram muito pronunciadas. A película à base de amido mantém as suas características essencialmente inalteradas durante pelo menos 6 meses. Com base nos resultados, conclui-se que a película biodegradável demonstra potencial como uma alternativa viável à película de policloreto de vinilo para a comercialização de framboesas.

**Palavras-chave:** Framboesa, conservação, materiais plásticos, película biodegradável à base de amido, película convencional

## **Abstract**

The main objective of this dissertation was to study the applicability of biodegradable films in the preservation of raspberries compared to a conventional film. A starch-based thermoplastic film with different production dates (film B is 6 months longer than film A) and a polyvinyl chloride (C) film were characterized. The samples were stabilized under established relative humidity conditions and their thickness was determined. Subsequently, the mechanical, water vapor barrier and hygroscopic properties were studied. The second phase was to evaluate the behaviour of the films in the preservation of the raspberry at 4°C, as well with a filmless sample. The analytical control was carried out over 10 days and comprised the determination of: composition of the inner atmosphere of the package, fruit respiration rate, mass loss, texture, acidity, pH and soluble solids content. The biodegradable films showed greater resistance to extension tests, but the PVC film showed a more intense barrier to water vapor. In terms of hygroscopic properties, both films showed zero capacity for water vapor adsorption and water absorption. In the conservation of raspberries, the most significant difference was the loss of mass throughout the test. The PVC film, being a greater barrier to water vapor, allowed a smaller loss of fruit mass and promoted a greater alteration of the inner atmosphere of the packages. It should be noted that all these changes were not very pronounced. Based on the results, it is concluded that biodegradable film shows potential as a viable alternative to polyvinyl chloride film for the marketing of raspberries. In addition, the starch film retains its characteristics essentially unchanged for at least 6 months.

**Keywords:** Raspberry, conservation, plastic materials, starch-based biodegradable film, conventional film

# Índice

1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	2
2.1. Materiais plásticos para embalagem de alimentos .....	2
2.1.1. Plásticos não biodegradáveis .....	2
2.1.2. Plásticos biodegradáveis à base de amido .....	3
2.2. Conservação de Produtos Hortofrutícolas .....	4
2.2.1. Cadeia de valor .....	4
2.2.2. Índices de Maturação .....	6
2.2.3. Causas de deterioração .....	7
2.2.3.1. Respiração .....	9
Taxa Respiratória .....	9
2.2.3.2. Transpiração .....	10
2.2.3.3. Taxa de libertação de etileno .....	10
2.2.3.4. Método de colheita .....	12
2.2.4. Tecnologias Pós-colheita de frutos .....	13
2.2.4.1. Pre-cooling .....	14
2.2.4.2. Controlo da humidade relativa .....	15
2.2.4.3. Controlo da concentração de etileno .....	16
2.2.4.4. Embalagem .....	17
2.3. Caso de Estudo: Framboesa .....	23
3. Materiais e Métodos .....	27
3.1. Películas testadas .....	27
3.2. Caracterização das películas .....	27
3.2.1. Estabilização das amostras .....	27
3.2.2. Medição da espessura .....	27
3.2.3. Propriedades Mecânicas .....	28
3.2.3.1. Tensão axial .....	28
3.2.3.2. Teste de Perfuração .....	28
3.2.4. Permeabilidade ao vapor de água .....	29
3.2.5. Propriedades Higroscópicas .....	30
3.2.5.1. Adsorção de vapor de água .....	30
3.2.5.2. Capacidade de absorção de água líquida .....	30
3.2.6. Propriedades Óticas .....	31
3.3. Efeito das películas na conservação de framboesas .....	32

3.3.1.	Taxa respiratória .....	32
3.3.2.	Composição atmosférica na embalagem.....	33
3.3.3.	Textura.....	33
3.3.4.	Perda de massa .....	33
3.3.5.	Propriedades óticas .....	33
3.3.6.	Acidez titulável .....	33
3.3.7.	Medição do pH.....	34
3.3.8.	Teor de Sólidos Solúveis.....	34
3.3.9.	Análise Microbiológica.....	34
3.4.	Análise Estatística.....	34
4.	Resultados e Discussão .....	35
4.1.	Caracterização das Películas .....	35
4.1.1.	Espessura .....	35
4.1.2.	Propriedades Mecânicas.....	35
4.1.2.1.	Ensaio de tensão axial .....	35
4.1.2.2.	Ensaio de Perfuração.....	37
4.1.3.	Permeabilidade ao vapor de água.....	38
4.1.4.	Propriedades Higroscópicas.....	39
4.1.4.1.	Adsorção de vapor de água .....	39
4.1.4.2.	Capacidade de absorção de água líquida .....	39
4.1.5.	Propriedades Óticas.....	39
4.2.	Conservação da framboesa .....	41
4.2.1.	Taxa respiratória .....	41
4.2.2.	Composição da atmosfera interna da embalagem .....	41
4.2.3.	Perda de Massa.....	42
4.2.4.	Avaliação da Textura.....	43
4.2.5.	Cor .....	45
4.2.6.	Acidez e pH.....	47
4.2.7.	Teor de Sólidos Solúveis.....	47
4.2.8.	Análises Microbiológicas .....	47
5.	Conclusões .....	49
6.	Bibliografia .....	50

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Classificação de frutos e vegetais consoante a sua taxa respiratória a diferentes temperaturas .....	9
Tabela 2 – Classificação dos frutos em relação à taxa de produção de etileno .....	11
Tabela 3 – Classificação de frutos e vegetais consoante a sua taxa de produção de etileno a 20°C .....	11
Tabela 4 – Suscetibilidade a danos pelo frio de alguns frutos .....	20
Tabela 5 – Taxa respiratória da framboesa a diferentes temperaturas .....	25
Tabela 6 – Condições de humidade relativa e de atividade de água em cada dessecador ..	27
Tabela 7 – Taxa respiratória da framboesa no dia da receção à temperatura ambiente e a 4°C .....	41
Tabela 8 – Valores médios de acidez e pH das amostras .....	47
Tabela 9 - Valores médios do teor de sólidos solúveis das amostras .....	47
Tabela 10 – Mesófilos, bolores e leveduras das amostras de framboesas no dia, ao terceiro e ao quinto dia de conservação a 4°C. ....	48

## Índice de Figuras

Figura 1 – (a) Figura química da amilose; (b) Figura química da amilopectina .....	4
Figura 2 – Cadeia de Valor de Produtos Hortofrutícolas .....	6
Figura 3 – Cadeia de Valor de Frutos Frescos .....	14
Figura 4 – Esquema do teste.....	29
Figura 5 - Embalagens utilizadas no ensaio de conservação de framboesas: (a) controlo, embalagens sem película, (b) embalagens com película.....	32
Figura 6 –Tensão na rutura (a) e deformação da rutura (b) em testes de tensão axial das películas equilibradas a diferentes valores de humidade relativa .....	35
Figura 7 – Aplicação do Modulus Young para as amostras A, B e C, a diferentes humidades relativas.....	36
Figura 8 – Tensão (a) e deformação (b) na perfuração das películas à base de amido e PVC, equilibradas a diferentes valores de humidade relativa .....	37
Figura 9 — Comparação da permeabilidade ao vapor de água das películas A, B e C.....	38
Figura 10 – Valores do C* das cartolinas brancas, vermelhas, verdes e amarelas sobrepostas com as películas de TPS e PVC .....	39
Figura 11 –Valores do °h das cartolinas brancas, vermelhas, verdes e amarelas sobrepostas com as películas de TPS e PVC.....	40

Figura 12 –Valores de $\Delta E$ entre cartolinas sobrepostas e não sobrepostas com as películas para o branco, vermelho, verde e amarelo das películas de TPS e PVC.....	40
Figura 13 – Concentração do $O_2$ na atmosfera interna das embalagens de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C.....	41
Figura 14 - Concentração do $CO_2$ na atmosfera interna das embalagens de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C.....	42
Figura 15 – Perda de massa das amostras de framboesa ao longo do tempo de conservação a 4°C.....	43
Figura 16 - Deformação da monocamada de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C (força máxima aplicada (54 N) durante o teste de compressão) .....	44
Figura 17 - Trabalho total realizado durante o teste de compressão da monocamada de framboesas até atingir a força de 54 N.....	44
Figura 18 – Variação de $C^*$ das framboesas ao longo do tempo de conservação a 4° .....	45
Figura 19 - Variação de $h^0$ das framboesas ao longo do tempo de conservação a 4° .....	46
Figura 20 - Alteração da cor das framboesas em relação à cor inicial ao longo do tempo de conservação a 4°C .....	46



## **Lista de Abreviaturas**

COV – Compostos orgânicos voláteis

DVP - Défice de pressão de vapor

HR – Humidade relativa

PE – Polietileno

PET – Polietileno de tereftalato

PP – Polipropileno

PS - Poliestireno

PVC – Policloreto de vinilo

TPS – Termoplástico à base de amido

# 1. Introdução

A predominância do uso de materiais plásticos na indústria alimentar deve-se fundamentalmente à enorme aplicabilidade que estes apresentam. Contudo, com a excessiva utilização de plásticos petroquímicos, surgem questões ambientais associadas às consequências negativas da poluição que estes provocam e ao esgotamento dos combustíveis fósseis. A substituição por materiais biodegradáveis deverá ser uma alternativa, porém estes terão de cumprir vários requisitos para que se atinja esse objetivo.

A conservação de produtos hortofrutícolas é um tema recorrente neste contexto, particularmente devido ao recurso a embalagens no processamento e comercialização destes. No caso das framboesas em natureza, a alta perecibilidade deste fruto exige uma utilização elevada de materiais de embalagem, dado que a massa do fruto por embalagem tem que obrigatoriamente ser reduzida. Surge por tal a necessidade de encontrar materiais alternativos aos plásticos que se adequem às características pós-colheita destes frutos e que sejam biodegradáveis.

Deste modo, o objetivo principal desta dissertação foi estudar a aplicabilidade de películas biodegradáveis na conservação de framboesas em comparação com uma película convencional. Pretendeu-se ainda avaliar se a película biodegradável mantém as propriedades. Para cumprir este objetivo principal, o trabalho compreendeu os seguintes objetivos secundários:

- Caracterizar duas películas termoplásticas de amido, com datas de produção diferentes em comparação com uma película convencional de policloreto de vinilo, em termos de propriedades mecânicas, de barreira, higroscópicas e óticas;
- Analisar a estabilidade da película termoplástica de amido ao fim de seis meses de produção.
- Analisar o comportamento das películas na conservação de framboesas frescas.

Tendo em conta que a película biodegradável em teste é um produto ainda recente no mercado, cuja data de validade ainda não está bem definida, analisaram-se duas amostras com datas de produção distanciadas por 6 meses, de modo a obter mais informação.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Materiais plásticos para embalagem de alimentos

#### 2.1.1. Plásticos não biodegradáveis

Por definição, os polímeros são macromoléculas compostas pela repetição de uma ou mais espécies ou grupos de átomos designados por monómeros, ligados entre si por ligações covalentes. No ramo da engenharia, os polímeros termoplásticos são designados simplesmente por plásticos (Hernandez, 1997). A produção destes polímeros convencionais assenta nos recursos de petróleo, como é o caso da poliolefina, e têm inúmeras aplicações com fatores muito positivos, quer nas suas propriedades mecânicas e de barreira versáteis, processamento fácil, baixo custo, vasto alcance de temperatura e densidade muito baixa.

Os materiais mais utilizados consistem no poliéster, polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), polietileno de tereftalato (PET), policloreto de vinilo (PVC). Todos estes são à base de poliolefina e são predominantemente utilizados como embalagens na comercialização de produtos frescos (Tharanathan, 2003). Na indústria alimentar, é também muito frequente o uso de películas aderentes na preservação da qualidade dos produtos alimentares. Estas são geralmente produzidas com PVC, sendo o mais versátil dos termoplásticos, pois apresenta uma boa resistência mecânica e uma permeabilidade aos gases adequada. No caso da embalagem com atmosfera modificada de produtos alimentares, os plásticos mais utilizados são o poliéster, PP, PVC e PE (Singh, 1994).

As embalagens de plástico são leves, resistentes, transparentes, flexíveis, moldáveis, facilmente seladas pela ação de calor, estéreis, reutilizáveis e numa forma geral, recicláveis, e o seu preço depende do material e da forma intencionada do recipiente (Hernandez, 1997). Contudo, a sua elevada resistência acaba por ser simultaneamente uma vantagem e um problema uma vez que os microrganismos são ineficientes na degradação da poliolefina. Isto averigua-se pela sobrecarga dos aterros sanitários associada à expansão de áreas urbanas. A exclusão da incineração de plásticos também tem sido ao longo dos anos mais iminente, devido às concentrações de gases tóxicos emitidas para o meio envolvente. Por fim, a reciclagem é das abordagens mais exequíveis, contudo muitos dos polímeros reciclados dão origem a plásticos com prioridades mecânicas inferiores, diminuindo o benefício económico deste método (Frost, 2010).

Atualmente, a produção do plástico excede a sua capacidade de reciclagem, sobretudo sob o ponto de vista económico, evidenciando-se um drástico desperdício e poluição fora do controlo a nível global. Os recursos de petróleo também são finitos e cada vez mais escassos, agravando a situação com o aumento do custo da manufatura de

plásticos. Adicionalmente, o consumidor demonstra ser cada vez mais consciente em relação ao impacto ambiental causado. Por estas razões é imperativo diminuir a sua produção e utilização. Isto levou à procura de outras alternativas que respondessem a estas exigências ecológicas, surgindo o desenvolvimento de polímeros com características desejáveis à sua aplicação, através da substituição por matérias biodegradáveis, nomeadamente os bioplásticos.

#### 2.1.2. Plásticos biodegradáveis à base de amido

Os plásticos biodegradáveis provêm de recursos naturais abundantes e degradam-se no solo com produção de açúcares e outros compostos orgânicos pela ação de microrganismos, como bactérias e fungos, ocorrendo uma biodegradação completa evitando qualquer impacto negativo no ambiente (Briassoulis, 2010). A desintegração ou compostagem destes materiais pode ainda servir como fertilizante e condicionante nos solos, permitindo um melhor rendimento das culturas. Como a agricultura é um sector que consome grandes quantidades de plástico, especialmente na cobertura de estufas, na cobertura do solo e na proteção de silagem, a utilização de materiais biodegradáveis pode estimular benefícios económicos para os agricultores (Tharanathan, 2003). No domínio da embalagem para alimentos, a utilização de embalagens biodegradáveis poderá apresentar valor acrescentado tanto para os consumidores como para os produtores.

Nos tempos atuais, as empresas alimentares apostam na inovação dos bioplásticos, verificando-se uma crescente utilização de embalagens com materiais biodegradáveis, com destaque dos polímeros termoplásticos de amido, com o objetivo de vender produtos mais ecológicos face às exigências do consumidor e de contribuir para a redução do impacto ambiental. Apesar da substituição total dos materiais sintéticos por materiais biodegradáveis ser de momento impossível e provavelmente até não ser necessária, existem diversos fins na aplicação desta tecnologia que será preponderante num futuro próximo (Tharanathan, 2003).

O amido, é um produto resultante da fotossíntese das plantas, sendo um hidrato de carbono natural presente em várias fontes naturais, como a batata, o milho, a ervilha, o arroz e o trigo (Fukuda, 1994). No seu estado natural, é constituído por dois polímeros (**Figura 1**), a amilose, que apresenta cerca de 20% de uma fração solúvel em água e a amilopectina, que corresponde aos restantes 80% de uma fração insolúvel (Briassoulis, 2004). As principais razões que sustentam o desenvolvimento de polímeros à base deste produto referem-se ao seu baixo custo de processamento e à fácil manipulação da composição que influencia as propriedades do material. O amido é biodegradável e os polímeros com base neste composto também apresentam esta propriedade (Frost, 2010).

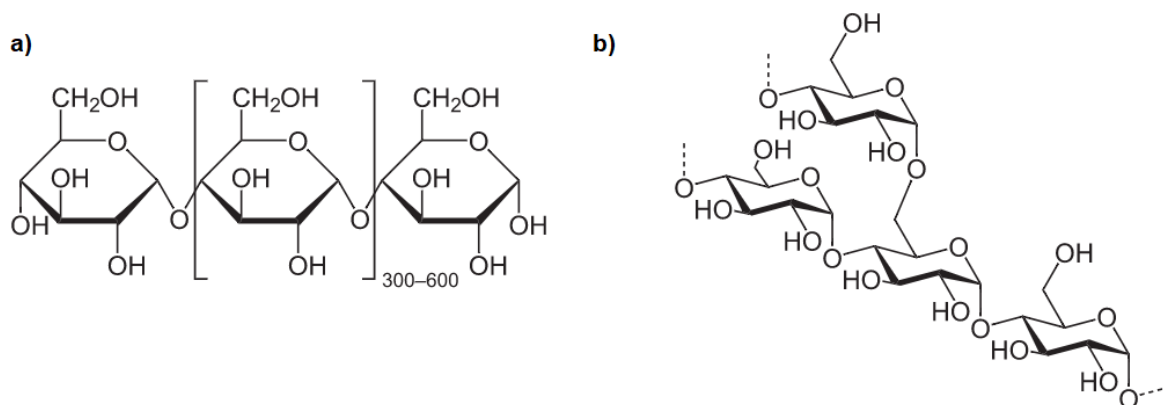


Figura 1 – (a) Fórmula estrutural da amilose; (b) Fórmula estrutural da amilopectina

As películas termoplásticas à base de amido (TPS) geralmente necessitam de 70% de teor de amido a fim de serem degradáveis. A biodegradação deste material é resultado da degradação enzimática dos açúcares presentes, provocando a diminuição do comprimento da cadeia e a liberação de açúcares que são posteriormente utilizados pelos microrganismos (Briassoulis, 2010).

Durante a produção das TPS, a funcionalidade dos recursos naturais pode ser melhorada pela adição de plastificantes e outros aditivos (Tharanathan, 2003). O glicerol é um exemplo utilizado. É preferencial a utilização de amidos ricos em amilose na formação deste plástico, pois apresentam melhores características mecânicas e melhor permeabilidade de gases em comparação com películas termoplásticas de amido rico em amilopectina (Frost, 2010).

## 2.2. Conservação de Produtos Hortofrutícolas

### 2.2.1. Cadeia de valor

A conservação pós colheita de produtos hortofrutícolas é uma prática recorrente e essencial na indústria alimentar que apresenta desenvolvimentos notórios nos últimos anos, de forma a responder às exigências do mercado. Inicialmente, a conservação pós-colheita surgiu como uma estratégia para rebater a gestão inadequada dos produtos agrícolas por aumentar o tempo de armazenamento, preservando os *stocks* para futuras vendas (Rahman, 2007). Atualmente, a indústria atua no sentido de manter as características sensoriais e físico-químicas desde a colheita até ao momento de consumo.

Nos produtos hortofrutícolas, esta meta constitui um processo muito abrangente. Dado a elevada perecibilidade destes produtos, é fundamental intervir ao longo de toda a cadeia de produção. Isto deve-se a várias razões, particularmente a degradação natural do produto e a forte influência de fatores externos. Contudo é possível retardar ou até mesmo

inibir estes processos pela implementação de métodos de conservação e pelo manuseamento adequado durante o processamento. O sucesso destas práticas terá como objetivo final o aumento do tempo de vida útil do produto, o *shelf-life*.

O *shelf-life* é um conceito muito utilizado e define-se como o período entre a produção e embalagem do produto, e o momento em que este se torna inaceitável para consumo (Singh, 1994). Isto implica um conhecimento adequado às características do produto em questão e do seu perfil de deterioração, de modo a poder estabelecer o *shelf-life* em função da segurança alimentar e da qualidade final do produto (Rahman, 2007).

Na perspetiva do consumidor a avaliação da qualidade dos produtos hortofrutícolas é substancialmente realizada com base na aparência. É importante que estes aparentem as características desejáveis como a ausência de danos e de odores, onde o aspeto de frescura é o fator mais marcante (Singh, 1994). Em segundo plano, encontra-se o sabor e o valor nutricional, cada vez mais predominante na decisão do consumidor, que influenciará as sucessivas compras (Kader e Barret, 2004).

A conservação da qualidade é influenciada por todas as etapas da cadeia de valor, nomeadamente, produção, colheita, processamento, armazenamento, embalagem e transporte (**Figura 2**). Dado isto, cabe à indústria analisar o comportamento dos produtos ao longo da cadeia e atuar conforme o pretendido, de forma a minimizar a perda de qualidade.

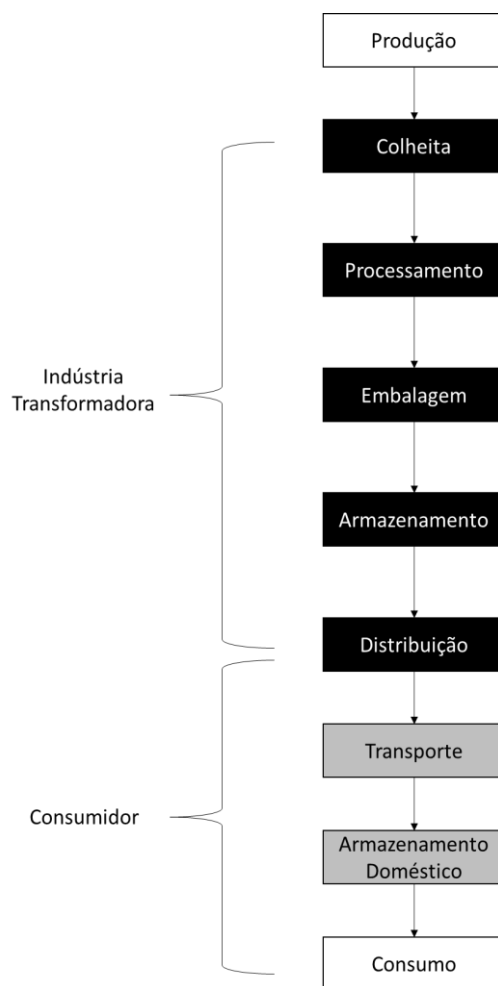


Figura 2 – Cadeia de Valor de Produtos Hortofrutícolas

(Fonte: Rahman, 2007)

### 2.2.2. Índices de Maturação

O estado de maturação é o ponto de partida da gestão da tecnologia pós-colheita que determinará o *shelf-life*, a qualidade do fruto e o seu preço de mercado (Ahmad e Siddiqui, 2016). A vida dos frutos é qualificada por três etapas: a maturação, o amadurecimento e a senescência. Define-se por maturação a obtenção de maturidade fisiológica ou hortícola e o amadurecimento é a etapa subjacente, caracterizada pelo conjunto de processos que resulta na característica estética e alimentar do fruto, evidenciada por alterações na composição, cor, textura ou outros atributos sensoriais. A senescência é a última etapa assinalada pela degradação natural do fruto, com perda de textura, sabor, cor, etc.

Frutos colhidos ainda não maduros têm maior tendência a degradar, sendo mais suscetíveis a danos e apresentarão qualidade inferior. Por outro lado, frutos demasiados maduros, após a sua colheita ficarão moles e com sabor insípido. Qualquer fruto colhido

muito cedo ou muito tarde será mais vulnerável a distúrbios fisiológicos e apresentará um *shelf-life* inferior do que um fruto colhido no estado de maturação adequado (Kader, 2002). Sintetizando, cada fruto tem os seus *standards* de maturidade, quer físicos ou químicos e os produtores têm de ser aptos para identificá-los com facilidade (Ahmad e Siddiqui, 2016).

Para avaliar o estado de maturação durante a colheita são utilizados vários critérios. Os critérios de maturação variam consoante a espécie de cultivar da produção e o objetivo comercial do produto. Estes critérios são baseados nas alterações da aparência do fruto (ex.: cor, tamanho, forma); no número de dias entre a frutificação até à colheita; nas alterações físicas, como a fácil separação da planta, a firmeza ou a densidade do fruto; nas alterações químicas (teor de açúcares, de amido, de óleo ou acidez) e nas alterações fisiológicas relacionadas a taxa de respiração e concentração de etileno (Mishra e Gamage, 2007).

Em suma, a maioria dos índices de maturidade utilizados assentam no compromisso entre a garantia da melhor qualidade de consumo com aqueles que oferecem a flexibilidade necessária na comercialização do produto (Kader, 2002).

### 2.2.3. Causas de deterioração

A deterioração dos produtos alimentares é o principal desafio face à sua comercialização. No caso dos frutos, a deterioração tem início na colheita e será nesta etapa que estes apresentam o estado de qualidade máxima, exceção feita aos frutos climatéricos, cuja qualidade pode evoluir no sentido positivo no pós-colheita. Os frutos são sujeitos a muitas alterações que ocorrem na sua composição e forma/dimensões. Algumas são desejáveis ao consumidor, como o desenvolvimento do sabor doce, aroma e da cor, mas grande parte não o são. Ao mesmo tempo ocorrem perdas de água, enrugamento, degradação das paredes celulares, apodrecimento, entre outras. Todas estas alterações se não forem convenientemente geridas vão afetar significativamente o valor comercial do produto (Ahmad e Siddiqui, 2016).

As degradações a que estes produtos podem estar sujeitos são de várias origens: microbiológica, enzimática, física, química e mecânica, com possibilidade de ocorrência em qualquer fase da cadeia de processamento (Gould, 1989).

Más práticas durante o manuseamento dos frutos podem dar origem a alterações adversas. Danos mecânicos, como cortes e esmagamentos, frequentemente promovem a deterioração enzimática, química e microbiológica conduzindo ao apodrecimento. As reações enzimáticas e químicas são predominantes durante o processamento e armazenamento pois envolvem elementos internos dos produtos e fatores ambientais. As



alterações estão relacionadas com reações de oxidações, com a atividade enzimática e o com o escurecimento não enzimático dos alimentos que provocam alterações de cor, sabor e valor nutricional (Singh, 1994).

No que respeita a comercialização de frutos frescos, a maior incidência de degradação ocorre durante o armazenamento e na distribuição dos produtos. Isto porque, os produtos encontram-se mais expostos a uma grande variedade de condições ambientais. Fatores como a luz, temperatura, humidade relativa e composição atmosférica desajustados podem ativar os mecanismos responsáveis pela perda de qualidade (Singh, 1994). A atividade enzimática nos frutos é facilmente visível quando cortados, pois, tendem a “acastanhar” (*browning* enzimático), devido à oxidação dos fenóis catalisada pela ação do polifenoloxidase (PPO) na presença de oxigénio.

Antes da colheita os frutos apresentam mecanismos de defesa eficientes contra os organismos microbiológicos, no entanto após a sua separação da planta tornam-se facilmente suscetíveis (Rahman, 2007). Em condições desfavoráveis, o crescimento microbiológico conduz ao desenvolvimento de características sensoriais indesejáveis (ex.: odores) e de toxinas potenciando o risco de se tornarem alimentos inseguros ao consumidor. O aumento de humidade por condensação no interior da embalagem aumenta a taxa de crescimento de microrganismos e ocasionalmente, estes promovem a proliferação de insetos, que podem indiretamente provocar deterioração pelo aumento da temperatura do próprio alimento.

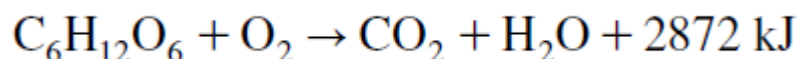
Uma das principais causas de degradação dos frutos no pós-colheita prende-se com o facto de estes continuarem vivos e fisiologicamente ativos. A atividade fisiológica no pós-colheita (principalmente respiração, libertação de etileno, transpiração) implica alterações devidas sobretudo ao consumo de açúcares, libertação de água e alteração da composição da atmosfera envolvente.

Por último, as alterações físicas, induzidas pelo aumento da temperatura ou humidade relativa desadequada, aumentam a taxa de perda de água nos frutos para o meio envolvente, provocando o seu encolhimento.

As perdas de qualidade resultantes alterarão os frutos de tal forma que levará à sua rejeição pelo consumidor ou, num pior cenário, torná-lo-á prejudicial para consumo. Deste modo, é imperativo o estudo das diferentes reações provocadas nos frutos e as respetivas causas de deterioração durante o processamento com o intuito de aplicar as técnicas de conservação e os procedimentos adequados, e estabelecer o *shelf-life* apropriado.

### 2.2.3.1. Respiração

Todos os frutos convertem matéria em energia através do processo metabólico designado por respiração. É o processo responsável pela oxidação de substratos nomeadamente, proteínas, hidratos de carbono, etc., em dióxido de carbono e água, com libertação de energia, na presença de oxigénio. A energia dissipada como calor, contribui para o aumento da temperatura do produto.



A respiração acaba por ser simultaneamente a principal causa da deterioração do fruto, sendo possível concluir que a taxa respiratória é proporcional à taxa de degradação, o que significa que quanto maior for, menor será o *shelf-life* do produto. Dado isto, é habitualmente usada como medida de comparação do grau de perecibilidade de diferentes frutos (Mishra e Gamage, 2007).

A taxa de respiração varia consideravelmente dependendo do tipo de fruto, e pode ser calculada através da quantidade de CO<sub>2</sub> libertado pela massa do fruto, durante um período de tempo. Com base na **Tabela 1** apresentam-se as divisões dos frutos e vegetais por classes, atendendo à respetiva taxa respiratória. É possível verificar que a framboesa, caso de estudo do presente trabalho, é um dos frutos que apresenta a maior taxa respiratória.

Tabela 1 – Classificação de frutos e vegetais consoante a sua taxa respiratória a diferentes temperaturas

Classe		Taxa Respiratória (mg CO <sub>2</sub> /kg.h)		Exemplos
		T= 10°C	T= 20°C	
I.	Muito baixa	< 10	< 40	Nozes, tâmaras, frutos secos
II.	Baixa	10	40	Batata, cebola, pepino, maçã, pera, kiwi, romã
III.	Moderada	10 - 20	40 - 80	Cenoura, tomate, cereja, beringela, frutos cítricos, banana
IV.	Elevada	20 - 40	80 - 120	Ervilha, figo, pera abacate, papaia, anona
V.	Muito elevada	> 40	> 120	<b>Framboesa</b> , cogumelos, alcachofra, melão, morango, amora, salsa

Fonte: (Mishra e Gamage, 2007)

Embora este processo não possa ser convenientemente interrompido, é possível abrandá-lo significativamente pela redução da temperatura entre outros. A temperatura baixa, o processo biológico das células diminui, e em contrapartida, o aumento da

temperatura promove a aceleração das reações porque a energia cinética será maior (Zagory e Kader, 1989).

#### *2.2.3.2. Transpiração*

A transpiração é o processo responsável pela perda de massa, tratando-se da transferência de água para a camada externa do fruto, da respetiva evaporação da superfície e do transporte de massa para a atmosfera (Becker e Fricke, 1996).

A taxa de transpiração vai depender das características do próprio produto tais como: a área de superfície em relação ao volume do fruto, a natureza da sua camada superficial, o número de folhas e raízes, danos físicos, a taxa de respiração, estado de maturação; e dos fatores ambientais a que estiver submetido (Mishra e Gamage, 2007; Kader e Barret, 2004).

Este processo metabólico para além de ser controlado pela humidade relativa envolvente, é comum aplicar nos frutos frescos, revestimentos comestíveis ou películas barreira ao vapor de água.

#### *2.2.3.3. Taxa de libertação de etileno*

O etileno ( $C_2H_4$ ) é um composto libertado pela maioria dos frutos, capaz de influenciar o desenvolvimento destes. Os efeitos da exposição ao etileno são vários:

- Estimula o amadurecimento dos frutos;
- Promove o desenvolvimento de cor;
- Acelera a senescência;
- Amplia o amolecimento do fruto;
- Pode estimular a proliferação de fungos;
- Promove a descoloração.

Contudo, o efeito da presença de etileno pode ser benéfico ou adverso, dependendo da concentração de etileno e do objetivo comercial de um determinado fruto (Saltveit, 1999). Por norma os frutos climatéricos apresentam elevada taxa de produção de etileno contrariamente aos não climatéricos (**Tabela 2**).

Tabela 2 – Classificação dos frutos em relação à taxa de produção de etileno

Classificação	Taxa de Produção de Etileno	Exemplos de frutos
Frutos Climatéricos	Baixa	maçã, pera, marmelo, damasco, nectarina, pêssego, ameixa, kiwis, abacate, banana, manga, goiaba, maracujá e tomate.
Frutos Não Climatéricos	Elevada	amora, <i>framboesa</i> , morango, cerejas, frutas cítricas (toranja, limão, laranja, mandarina e tangerina), uvas, melão, abacaxi, romã, melancia.

Esta separação apresenta um impacto significativo em relação ao momento de colheita do fruto. Como os frutos climatéricos produzem elevadas concentrações de etileno, isto significa que é possível a continuação do amadurecimento do fruto mesmo depois de ter sido removido da planta. Ou seja, a maturação é o estado indicativo que a parte edível do fruto se encontra totalmente desenvolvida em tamanho, estando estes prontos para ser colhidos embora não possam ainda ser consumidos (Ahmad e Siddiqui, 2016).

Por outro lado, os frutos não climatéricos libertam concentrações de etileno reduzidas, por isso, a sua colheita só poderá ser realizada quando atingem o nível de amadurecimento adequado, pois são incapazes de dar continuidade a este processo após separadas da planta. Na **Tabela 3** estão representadas as taxas de produção de etileno de alguns frutos a 20°C.

Tabela 3 – Classificação de frutos e vegetais consoante a sua taxa de produção de etileno a 20°C

Classe		Taxa ( $\mu\text{L C}_2\text{H}_4/\text{kg.h}$ )	Exemplos
I.	Muito baixa	< 0,1	Alcachofra, espargo, cereja, morango, romã, vegetais folhosos, batata
II.	Baixa	0,1 - 1,0	<i>Framboesa</i> , mirtilo, pepino, azeitona, ananás, abóbora, melancia, dióspiro, beringela
III.	Moderada	1,0 - 10,0	Banana, figo, melão, mango, tomate
IV.	Elevada	10,0 - 100,0	Maçã, pêssego, pera abacate, kiwi, meloa, nectarina, papaia, pera, ameixa
V.	Muito elevada	> 100,0	Maracujá, anona

Fonte: (Mishra e Gamage, 2007)

Os frutos colhidos acabam por ser expostos a concentrações de etileno, em  $\mu\text{L. L}^{-1}$ , de fontes endógenas ou exógenas, que vão influenciar a sua atividade biológica. A exposição a este composto pode ocorrer durante o armazenamento ou durante o transporte proveniente de produtos adjacentes (Saltveit, 1999). É frequente recorrer-se à exposição intencional para promover o amadurecimento de certos frutos.

#### 2.2.3.4. *Método de colheita*

O método de colheita é outra variável com implicação muito marcada na capacidade de conservação dos frutos. Estes dividem-se em manuais ou mecanizados, cujas práticas consistem:

- Na colheita manual e individual de cada fruto ao puxar ou torcer o pedúnculo;
- Na colheita manual de cada fruto ou grupo de frutos com o auxílio de utensílios (ex.: tesouras);
- Na colheita especializada e mecanizada.

Em alguns frutos, isto implica maiores precauções de forma a maximizar o seu rendimento que por sua vez, compromete um maior investimento por partes dos produtores, refletindo-se depois no valor comercial do produto. Apesar de a colheita mecânica ser o método mais económico, os frutos acabam por sofrer mais danos durante o processo (Ahmad e Siddiqui, 2016).

As ferramentas de colheita também influenciam a qualidade pós-colheita. Consoante o tipo de fruto é necessário usar os instrumentos mais adequados. Geralmente os mais utilizados são as tesouras e facas. Os frutos colhidos deverão ser armazenados nos contentores apropriados de plástico (caixas, baldes, etc.) com resistência e superfícies suaves sem que possam danificar o produto. Alguns materiais de amortecimento podem ser adicionados para reduzir as contusões (Ahmad e Siddiqui, 2016).

Outro fator a considerar é a hora a que foi realizado a colheita. É benéfico colher os frutos antes das 10h da manhã a fim de reduzir os danos provocados pela alta temperatura, facilitando os tratamentos de arrefecimento, e promovendo o rendimento de produção, pois a perda de água do fruto tende a aumentar com a luz solar e com a respetiva duração de exposição (Ahmad e Siddiqui, 2016).

#### 2.2.4. Tecnologias Pós-colheita de frutos

O sucesso de qualquer negócio relacionado com frutos frescos reside na gestão dos fatores que afetam a qualidade final. Isto implica fatores pré e após colheita. Os fatores pré-colheita influenciam significativamente o fruto, destacando-se o cultivar ou variabilidade, as práticas agrícolas implementadas (tipo de solo, irrigação, uso de fertilizantes) e as condições climáticas durante o cultivo da planta (Kader e Barret, 2004). Consoante o produto todos estes parâmetros têm de ser previamente equacionados. Nem sempre os cultivares designados para o mercado de produtos frescos são compatíveis com os de produtos processados e vice-versa. Como casos exemplares, temos as uvas de mesa que possuem propriedades diferentes das utilizadas para a produção de vinho e o tomate para a indústria que é diferente do tomate para consumo em fresco (Mishra e Gamage, 2007).

Contudo, cabe à tecnologia pós-colheita a manutenção da qualidade do fruto. É nesta etapa, que todo o desenvolvimento permite a acessibilidade e variedade de produtos a nível global. Por esta razão, é nas operações pós-colheita que reside a maior área de intervenção por parte da indústria e investigação. Em termos práticos, isto centra-se na manipulação, conservação e armazenamento de produtos a fim de manter a sua integridade original e frescura preservando a qualidade elevada. Assim, a tecnologia pós-colheita terá de atuar em função das características do produto e do meio envolvente de forma a prevenir a sua degradação.

É fundamental um controlo eficiente dos fatores ambientais, a implementação de normas adequadas de refrigeração, de armazenamento e de transporte. A temperatura e a humidade relativa recomendada ao longo da cadeia tem de ser rigorosamente respeitadas para assegurar a conservação dos frutos frescos. Para além da refrigeração e manutenção de uma HR adequada, o controlo da composição da atmosfera e outras tecnologias suplementares são importantes para a manutenção da qualidade dos frutos no pós-colheita. No caso de pequenos frutos, como a framboesa a embalagem é determinante.

No entanto, quando os frutos são muito perecíveis é inevitável que ocorra alguma perda. Alguns produtos são cultivados em zonas com fraca capacidade de chegar ao mercado, enquanto outras apresentam maior rendimento devido à proximidade para o seu consumo. É estimado que durante o pós-colheita a percentagem de quebra na maioria dos frutos ronde os 25%-30% (Ramaswamy, 2015).

Resumidamente, as operações pós-colheita para o comércio dependem do tipo de produto, do mercado em questão e da rede de distribuição. Na **Figura 3** está representado o esquema geral da cadeia de produção de frutos frescos:

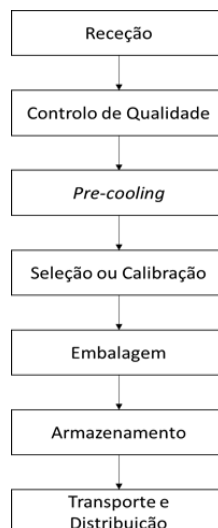


Figura 3 – Cadeia de Valor de Frutos Frescos

#### 2.2.4.1. *Pre-cooling*

O controlo da temperatura é a principal prioridade a considerar. Segundo Almeida (2005) a melhor estratégia para garantir a qualidade durante o período pós-colheita é através das condições ótimas de temperatura (e de humidade relativa). Todas as outras tecnologias devem ser encaradas como complementares, tendo apenas uma contribuição entre os 25-40% na longevidade do produto. Por norma, os problemas mais graves durante a conservação prendem-se com a falta de controlo da temperatura.

Através da monitorização da temperatura é possível controlar não só as deteriorações fisiológicas, como as patogénicas (Kader e Barret, 2004). Como tal, é predominante a utilização de tratamentos térmicos de arrefecimento e é necessário manter uma cadeia de frio ao longo todo o período do pós-colheita.

A redução da temperatura é o método mais eficiente na diminuição de perda de qualidade ao abrandar os processos metabólicos (respiração, transpiração) ao reduzir a produção de etileno, as alterações de composição e a velocidade de maturação do fruto, prolongando assim o respetivo shelf-life. Este tratamento também reduz a probabilidade de doenças, visto que inibe as condições ideais ao crescimento microbiano pelo arrefecimento do meio húmido (Ahmad e Siddiqui, 2016). Este efeito da temperatura no prazo de validade varia consoante os diferentes tipos de frutos (Mishra e Gamage, 2007).

No pós-colheita o interior do fruto encontra-se a uma temperatura elevada, sendo necessário um arrefecimento imediato. Este tratamento térmico designa-se por *pre-cooling*. De acordo com Almeida (2005), de um modo geral, o arrefecimento decorre até à remoção de “7/8 do calor sensível do produto”, com o restante do 1/8 calor removido durante o armazenamento ou transporte. O *pre-cooling* exige equipamentos com muito mais potência,

distinguindo-se das condições das câmaras utilizadas nestas duas etapas que são definidas para a manutenção de uma determinada temperatura recomendada e não para este tratamento térmico.

O sucesso da extensão do *shelf-life* depende substancialmente da velocidade de implementação deste arrefecimento. Longos períodos entre a colheita e o *pre-cooling* originam maiores perdas quantitativas e qualitativas. A percentagem destas perdas está sujeita à condição inicial do produto e da temperatura a que foi exposto (Kader e Barret, 2004).

Com base na natureza, da quantidade e do valor do produto, assim como nos custos de mão-de-obra, de equipamento e materiais, podem ser ponderados os seguintes métodos de *pre-cooling* (Thompson et al., 1998):

- *Room cooling* – refrigeração em câmaras sem circulação forçada de ar;
- *Forced Air Cooling* – refrigeração em câmaras com circulação forçada de ar;
- *Hydro Cooling* – utiliza água refrigerada como meio de transferência térmica;
- *Vacuum Cooling* – remoção de calor dos produtos com a aplicação de vácuo;
- *Icing* – utiliza gelo como meio de transferência térmica.

O *room cooling* é o método mais económico, mas também o mais lento, podendo demorar de 24 a 72 horas. O *forced air cooling* tem uma duração de 1 a 10 horas. O *hydro cooling* e o *vacuum cooling* são os processos de arrefecimento mais rápidos, demorando apenas respetivamente, meia hora e até duas horas. É de salientar que apenas produtos capazes de suportar o contato direto com a água podem ser submetidos ao *hydro cooling*. O *vacuum cooling* é indicado para produtos com uma grande superfície, densidade baixa e grande teor de humidade. O *icing* permite um arrefecimento eficaz e uma elevada humidade relativa, mas só poderá ser implementado com frutos que não sofram danos quando submetidos ao contato com o gelo (Thompson et al., 1998; Wang, 1990; Mishra e Gamage, 2007).

#### 2.2.4.2. Controlo da humidade relativa

A maioria dos frutos caracterizam-se por apresentar elevada atividade da água, tornando obrigatório a utilização de humidade relativa elevada no seu armazenamento. A perda de água vai originar uma série de problemas que conduzem à redução de massa do fruto e, como consequência, o seu encolhimento, amolecimento ou flacidez com alterações na textura, alterações na composição nutricional resultando na diminuição de valor no mercado.



As perdas de água são influenciadas pela diferença de pressão de vapor de água entre a superfície do fruto e a atmosfera envolvente, deste modo, a melhor forma de exprimir estas perdas é através do défice de pressão de vapor (DVP) (Becker e Fricke, 1996). Assumindo que a superfície do fruto está saturada, quanto menor for o conteúdo de vapor de água no ar, maior será o DVP, ocorrendo a transferência de vapor de água, do meio mais concentrado (superfície) para o menos concentrado (atmosfera). A taxa de perda de água é diretamente proporcional à diferença de pressão de vapor entre a superfície do produto e a atmosfera envolvente que por sua vez relaciona-se inversamente com a humidade relativa (Kader, 2002).

Portanto, a humidade relativa elevada vai diminuir substancialmente o DVP, reduzindo assim, as perdas de água do fruto. O controlo da HR nas câmaras de conservação pode ser conseguido por vários métodos, nomeadamente, a adição de água ou gelo; o controlo da circulação do ar e respetiva velocidade, que afetam a uniformidade da temperatura e da humidade do meio envolvente (Kader e Barret, 2004); controlo da temperatura dos sistemas de refrigeração; adição de gelo nas mercadorias e insulação das paredes das câmaras (Kader, 2002).

No entanto, a humidade relativa muito elevada pode induzir ao crescimento microbológico pela condensação de humidade, isto é, quando a humidade relativa atinge valores próximos de 100%, o vapor de água condensa. A presença de água na superfície do fruto vai promover o desenvolvimento de bolores. Em contrapartida, a baixa humidade relativa leva à dessecação.

#### *2.2.4.3. Controlo da concentração de etileno*

Uma tecnologia pós colheita por vezes utilizada é o controlo da concentração de etileno nas câmaras de conservação. Embora todos os frutos atinjam a sua melhor qualidade quando amadurecem na árvore, os frutos climatéricos podem ser colhidos antes do amadurecimento, de forma a sustentarem transportações muito longas, como é o caso da banana ou da pera abacate. Uma prática comum aplicada neste tipo de frutos, consiste no tratamento de amadurecimento por etileno, onde ocorre a promoção do amadurecimento uniforme dos frutos quando estes são expostos durante 2 a 3 dias a uma concentração de 10-150  $\mu\text{L. L}^{-1}$  a 15-25°C, com condições de circulação de ar devidamente adequadas. No caso dos citrinos a finalidade difere, o tratamento ocorre a concentrações abaixo dos 5  $\mu\text{L. L}^{-1}$  a temperatura entre os 20°C, mas para promover a remoção da cor verde da clorofila (Saltveit, 1999). Através destes tratamentos consegue-se corresponder a disponibilidade do produto face à exigência do mercado.

#### 2.2.4.4. Embalagem

A embalagem é um processo eficiente na conservação dos frutos sobretudo durante o armazenamento e transporte. Ao conferir proteção de danos mecânicos minimiza químicos e biológicas responsáveis pela degradação do fruto. No caso dos frutos frescos, a embalagem é das etapas mais importantes na manipulação e preservação do produto e também no seu marketing, desempenhando assim funções técnicas e de comunicação.

O procedimento é efetuado no momento da colheita ou nas fábricas ou centros de distribuição. Os materiais utilizados também são parâmetros a considerar, e os vários tipos de embalagem utilizados neste ramo englobam sacos, cestos e caixas de todas as formas e tamanhos consoante o tipo de produto. A colocação na embalagem adequada, deverá ser realizada com camadas de separação ou bandejas caso necessário, e os pedúnculos dos frutos têm que estar todos na mesma direção, respeitando sempre a capacidade máxima do recipiente (Ramaswamy, 2015).

Devido à importância da embalagem, tem-se verificado um crescimento acentuado no desenvolvimento e na aplicação neste domínio, resultando em novos materiais, *designs*, funções e novas práticas de distribuição e técnicas de marketing. Deste modo, as embalagens para frutos devem cumprir os seguintes requisitos (Ramaswamy, 2015; Tharanathan, 2003):

- Apresentar resistência suficiente para proteger os conteúdos;
- Permitir uma respiração adequada do fruto;
- No caso de embalagens fechadas deve permitir a implementação de uma atmosfera modificada em função da composição dos gases utilizados, regulando os processos biológicos;
- Facilitar o rápido arrefecimento do seu conteúdo e permitir a permeabilidade de gases provenientes da respiração do produto;
- Apresentar resistência a condições de humidade elevada;
- Respeitar os requisitos do mercado em termos de tamanho, massa e forma;
- Ausência de substâncias químicas transferíveis para o produto e potencialmente tóxicas para o consumidor;
- Custo da embalagem tem de ser conforme a sua capacidade de proteção;
- Facilmente descartada, reutilizável e reciclável.

A utilização de embalagens apresenta vantagens no manuseamento dos produtos, possibilitando boas práticas logísticas nas redes de distribuição. É durante esta etapa que

ocorre a unitização dirigida para venda, isto é, ocorre a agregação numa única unidade conveniente consoante as suas características.

Como existe uma enorme variedade de embalagens de várias dimensões, a standardização torna-se numa necessidade durante o armazenamento e o transporte por razões económicas, pela necessidade de reduzir o custo de manuseamento e de aumentar a eficácia das cargas e descargas.

Em termos práticos, existem unidades de consumo, designadas para a compra do consumidor; unidades de retalho, que servem para agrupar as unidades de consumo e facilitar a ordenação dos armazéns retalhistas; e as unidades de transporte, que sustentam as cargas totais anteriores (Almeida, 2005).

### ***Embalagem com Atmosfera Modificada***

A embalagem sob atmosfera modificada tem como finalidade o abrandamento dos processos metabólicos dos produtos, a redução do crescimento microbológico e da degradação enzimática, com o intuito de prolongar a validade do produto (Singh, 1994).

Nos frutos o efeito pretendido é o de diminuição da taxa respiratória. Como é necessário  $O_2$  para efetuar este processo metabólico, são aplicadas atmosferas modificadas compostas por concentrações de  $O_2$  reduzidas. A concentrações abaixo de 10% verifica-se o abrandamento deste processo metabólico e a sucessiva redução até níveis entre os 2-5%. Não é aconselhável valores abaixo dos 1-2%, pois o metabolismo aeróbico é substituído pelo metabolismo fermentativo e originará a produção de sabores e odores indesejáveis (Zagory e Kader, 1989).

Simultaneamente, estas mesmas atmosferas apresentam concentrações elevadas de  $CO_2$ , que conduzem não só à supressão da taxa de respiração, como afetam a produção e sensibilidade ao etileno e a atividade microbológica. Esta combinação destes dois gases irá aumentar a influência na respiração do produto. É essencial que o equilíbrio seja atingido rapidamente e que permaneça constante para manter a taxa respiratória no valor mínimo possível. Se a atmosfera estabelecida não for corretamente atingida potencia-se o risco de provocar alterações graves no produto e o *shelf-life* é assim reduzido (Mangaraj e Goswami, 2009). Porém, a composição da atmosfera interna da embalagem encontra-se em constante mudança devido à respiração dos frutos e à permeabilidade do material de embalagem (Ahmad e Siddiqui, 2016). Valores da concentração de  $CO_2$  acima do tolerável também podem promover a substituição do metabolismo aeróbico pelo metabolismo anaeróbico (Zagory e Kader, 1989).

A temperatura desempenha um papel fundamental na eficiência deste método e o controle inadequado deste parâmetro vai afetar este efeito inibitório das concentrações elevadas de CO<sub>2</sub>. A temperatura aplicada ao produto sob atmosfera modificada deverá ser o mais baixa possível, pois a eficácia antimicrobiana diminui com o aumento da temperatura, devido à solubilidade dos gases (Farber, 1991). Ainda que os benefícios da atmosfera modificada sejam notórios, a diminuição dos níveis de oxigênio e o aumento do dióxido de carbono apenas possuem uma função complementar em relação ao efeito da baixa temperatura em toda a cadeia.

Os resultados conseguidos com atmosfera modificada, quer favoráveis ou não, vão depender do tipo de fruto, do cultivar, do estado de maturação, da qualidade inicial do produto, da composição da atmosfera inicial e do etileno produzido, da temperatura e do tempo de exposição a estas variáveis (Zagory e Kader, 1989). Também há que ter em consideração as características de permeabilidade aos gases da película. O sucesso da atmosfera modificada, passiva ou ativa, depende da permeabilidade dos materiais ao O<sub>2</sub> e ao CO<sub>2</sub> e da atividade metabólica dos frutos. Devem ser escolhidos os materiais com a permeabilidade adequada para evitar o esgotamento do O<sub>2</sub> e a acumulação do CO<sub>2</sub> nos produtos (Singh, 1994). Desta forma, o objetivo passa por definir as condições que gerarão a atmosfera ideal tendo em conta o produto para estender o seu *shelf-life*, ao conjugar a sua taxa respiratória com a permeabilidade do filme (Mangaraj e Goswami, 2009). É de evidenciar que, a implementação de absorvedores de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e vapor de água fornece ferramentas adicionais para a manipulação da atmosfera dentro da embalagem. Este é um método em que não são utilizados aditivos sintéticos, evitando a presença de resíduos tóxicos e apresenta impacto ambiental reduzido, particularmente se utilizar embalagens biodegradáveis.

### **Armazenamento**

A temperatura é o fator de maior importância durante esta etapa, pois permite reduzir as perdas de água, a taxa respiratória e o apodrecimento, mantendo a frescura do fruto. Através da temperatura suficientemente reduzida, é possível também impedir o crescimento e a proliferação microbológica patogénica. É aceite que por cada aumento de 10°C acima da temperatura mínima ideal, a taxa de deterioração duplica e aumenta a perda de valor nutricional (Kader, 2002; Ahmad e Siddiqui, 2016; McGregor, 1987).

Para tal, os sistemas de arrefecimento têm de ser concebidos em função da manutenção da temperatura e da carga máxima das câmaras de armazenamento. Nesta fase, entram em consideração vários parâmetros para além da temperatura, que possibilitam o controlo pretendido, nomeadamente a humidade relativa e a composição da

atmosfera envolvente. Como já foi mencionado a percentagem de humidade relativa adequada inibe a perda de água dos frutos. Para grande parte dos frutos, os valores recomendados residem nos 90% a 95% (Ahmad e Siddiqui, 2016; McGregor, 1987).

Também há que ter em conta a sensibilidade do produto ao frio, ao etileno e odores, à perda de humidade e a lesões durante o armazenamento destes produtos. Muitos frutos apresentam danos quando os valores de temperatura são abaixo dos recomendados. Geralmente, o prejuízo torna-se aparente após o aumento da temperatura no fruto, manifestando-se como descoloração, decadência, áreas encharcadas e interrupção no amadurecimento. Em relação ao congelamento de produtos, por vezes estes são danificados pela temperatura muito baixa, e apresentam áreas brancas na superfície causadas pela sublimação do vapor de água, e mais rijas devido à desidratação (Ellis, 1994). Na **Tabela 4** estão representadas as diferenças de sensibilidade ao congelamento de alguns frutos. A intensidade do dano varia com a capacidade de sustentação do fruto e os produtos mais sensíveis ao frio não deverão ser submetidos a este processo.

*Tabela 4 – Suscetibilidade a danos pelo frio de alguns frutos*

<b>Suscetibilidade a danos de Congelamento</b>		
Elevada	Moderada	Baixa
Banana, Framboesa, Pera abacate, Limão, Lima, Pêssego, Tomate	Maças, Mirtilos, Uvas, Laranjas, Pera	Tâmara

(Fonte: Wang, 1990)

Um aspeto crucial a considerar é a compatibilidade de certos frutos com outros produtos, quer sejam frutos ou vegetais, visto que o transporte misto é muito frequente. É fundamental que os produtos armazenados sejam compatíveis em termos de temperatura e humidade relativa recomendada, da produção e sensibilidade de etileno e a produção e absorção de odores (McGregor, 1987). Não é aconselhável que os frutos produtores de grandes quantidades de etileno permaneçam armazenados com frutos muito sensíveis a este composto, pois isto estimulará o amadurecimento prematuro alterando assim o estado do fruto. O mesmo se aplica com os odores, de forma a não modificar as características organoléticas dos produtos.

É importante referir, que só podem ser armazenados produtos de elevada qualidade, sem danos e zonas de apodrecimento e de maturação adequada, e caso seja detetado alguma destas anomalias deve ser procedido a sua remoção. Consoante o tipo de fruto, é

determinante seguir as recomendações de temperatura, humidade relativa e ventilação com a respetiva monitorização. A organização das câmaras deverá ser feita a fim de facilitar a circulação do ar e permitir a passagem de funcionários, evitando ao máximo a sobrelotação de produtos e das respetivas estruturas de suporte. Os contentores dos frutos também necessitam de ser bem ventilados e fortes o suficiente para puderem ser empilhados (Ahmad e Siddiqui, 2016).

Em alguns casos específicos, aplicam-se tratamentos especializados nesta etapa, como é o caso da cura da batata e da batata-doce ou da fumigação de uvas com dióxido de enxofre (Almeida, 2005).

É fundamental a implementação de uma gestão eficiente do armazenamento dos frutos onde os principais objetivos são (Ahmad e Siddiqui, 2016):

- Garantir a disponibilidade do produto fora de época ou até mesmo durante todo o ano como é o caso da maçã ou da pera;
- Evitar o excesso de stock e respetiva carência no mercado, garantido um bom preço aos produtores;
- Evitar a degradação do produto durante o armazenamento, onde os principais fatores são a temperatura, humidade relativa e ventilação;
- Aplicar medidas económicas, como armazenar produto na época com custo baixo para depois vendê-lo fora de época com preço mais elevado, permitindo maior retorno aos produtores e aos comerciantes;
- E regulação do custo da mercadoria entre as épocas baixas e altas.

### ***Transporte e Distribuição***

Em termos de conservação, o nível de rigor da etapa anterior terá de ser encontrado durante o transporte de produtos. É obrigatório que haja uma continuidade das condições de refrigeração até que o produto chegue ao seu destino sem prejuízos. Embora a prioridade consiste na manutenção da temperatura, existem outras causas de desvalorização durante o transporte de mercadorias. As mais frequentes compreendem no deslocamento das cargas e descargas e da compressão dos produtos devido ao excesso de peso. Outros fatores como o estado das estradas, especialmente as rurais, podem causar danos através das vibrações provocadas e a própria condução descuidada (Almeida, 2005). Tal como no armazenamento, há que ter em conta a compatibilidade das cargas mistas e todos produtos transportados deverão apresentar as melhores condições, ou seja, removendo os que estiverem danificados, degradados ou demasiado amadurecidos para não prejudicarem o resto da mercadoria. Uma seleção adequada assegurará a qualidade dos produtos à

chegada no seu destino (McGregor, 1987). Também é possível verificar a implementação de atmosfera controlada com O<sub>2</sub> reduzido e CO<sub>2</sub> elevado, nos meios de transporte após o seu carregamento, sendo necessário recorrer-se à circulação de ar para evitar a acumulação de CO<sub>2</sub> ou do etileno na mercadoria.

Com isto, há que ter em consideração o método de transporte, o equipamento utilizado, a natureza do produto, o tipo de embalagem, o método de carregamento, o tráfico, o peso total e o volume ocupado para evitar ao máximo a perda de qualidade do produto (McGregor, 1987).

O mesmo princípio de unitização descrito previamente, aplica-se durante o transporte de mercadorias recorrendo à adoção de paletes standardizadas (unidades de transporte) onde os próprios equipamentos automatizados são designados com a sua utilização em mente. Grande parte dos importadores e exportadores manuseiam o produto em paletes o que permite a redução do custo de manuseamento e da incidência de danos na mercadoria, e o aumento da eficácia durante as cargas e descargas do produto e também das operações nos centros de distribuição (Ramaswamy, 2015; McGregor, 1987).

Para a maioria dos frutos, o destino final será o mercado retalhista. Será neste local que o consumidor terá acesso ao produto e tomará a decisão de aceitar ou recusar. Cabe aos retalhes e às lojas desenvolverem estratégias que induzam a sua compra. Por vezes, isto implica que a manutenção da qualidade fique em segundo plano, levando a que os produtos fiquem submetidos a uma temperatura acima do recomendado e humidade relativa reduzida, ou que sejam expostos juntamente ou muito próximos com produtos incompatíveis. A manipulação frequente dos produtos tanto pelos clientes ou pelos funcionários também acelera a depreciação da qualidade destes. Algumas técnicas podem ser utilizadas nos frutos para minimizar as respetivas perdas de qualidade, como a rotação dos produtos nos expositores, a colocação sobre gelo para os que sustentam, e a pulverização periódica de água (Almeida, 2005).

### 2.3. Caso de Estudo: Framboesa

A framboesa (*Rubus idaeus* L.) é um fruto agregado, ou vulgarmente denominado como amora, caracterizado pela sua constituição por drupéolas à volta de um núcleo. A crescente procura por este fruto reside na cor atrativa, sabor e aroma, e no valor nutricional e funcional.

Durante o desenvolvimento do fruto ocorre a síntese dos compostos orgânicos voláteis (COV's), que permitem a formação do *flavour*, principalmente na fase de maturação (Bordonaba, 2010). Atualmente já foram reportados aproximadamente 300 COV's na framboesa, no entanto, apenas alguns são marcantes no aroma do fruto, dos quais se destaca a acetona de framboesa (Aprea *et al.*, 2015). A influencia dos COV's depende da sua concentração, potência, da interação com outros compostos e da temperatura de armazenamento (Kader e Barret, 2004).

O sabor caraterístico da framboesa provém da relação entre o teor de açúcares e ácidos orgânicos, onde se destacam grandes quantidades de glucose, frutose e sacarose, e no caso dos ácidos, os principais são o cítrico e o málico (Çekiç e Ogzen, 2010). A elevada acidez para além de influenciar a cor e as reações metabólicas do fruto, tem um papel importante contra a proliferação de microrganismos responsáveis pela sua deterioração (Bordonaba, 2010).

O fruto em estudo também apresenta um teor elevado de antioxidantes muito associado com a redução do risco de várias doenças no ser humano (Skrovankova *et al.*, 2015). Esta atividade antioxidante está diretamente relacionada com o conteúdo total de composto fenólicos (Sariburun *et al.*, 2010). Por norma, a cor é um indicador de fonte de flavonoides (ex.: antocianinas) e de outros compostos fenólicos que se correlacionam com esta capacidade antioxidante (Kader e Barret, 2014). O vermelho da framboesa resulta da síntese das antocianinas e da influência do pH celular na sua estrutura (Bordonaba, 2010; Kader, 2007).

Como é um fruto altamente perecível devido à sua suscetibilidade a danos mecânicos, perdas de água e degradações microbiológicas, com rápida perda de valor e com *shelf-life* curto. Por estas razões, são frequentemente utilizados como produtos processados como, compotas, gelados, sumos ou como ingredientes. Deste modo, o manuseamento da framboesa como produto fresco, deverá ser rigoroso durante toda a cadeia de forma a manter a sua qualidade até ao consumidor.

A colheita é uma fase determinante na extensão do *shelf-life* deste produto. Devido à fragilidade do fruto, recorre-se a uma colheita maioritariamente manual, em que a framboesa



é separada da planta manualmente e colocada diretamente em embalagem apropriada. As framboesas possuem um pedúnculo que quando desanexado que lhes confere um núcleo oco e torna-as ainda mais frágeis no pós-colheita. Um bom indicador de maturação é a sua facilidade de separação da planta (Rom, *et al.*, 2015). Apenas os frutos com boa aparência podem ser colocados na embalagem, e os que exibirem algum sinal de apodrecimento têm de ser descartados da planta e mantidos à parte dos comercializáveis (Bushway *et al.*, 2008). Dado que é um fruto não climatérico, a colheita tem de ser realizada perto do fim do seu amadurecimento total. Estes são os dois fatores críticos na preservação da qualidade do produto (Horvitz, 2017). O índice de maturação mais utilizado neste fruto consiste na cor. A framboesa atinge o estado de maturação adequado para a colheita quando apresenta tons vermelhos fortes, embora estudos revelam que podem ser colhidas quando ainda estiverem rosa ou avermelhadas havendo pouca redução na qualidade do produto (Perkins-Veazie, 2016). É também nesta fase que se verifica o ponto máximo da atividade antioxidante (Wang e Lin, 2000). Porém, framboesas colhidas muito antes da maturação ideal, não serão capazes de desenvolver as características organoléticas desejadas e as demasiado maduras, apresentam um *shelf-life* muito reduzido e são mais suscetíveis à deterioração microbiológica, principalmente fungos (Rom, C. *et al.*, 2015). Após a formação de bolor, a probabilidade de contaminação aumenta através da esporulação característica dos fungos. Consequentemente isto atrairá alguns insetos e outras pragas. Do ponto de vista do consumidor, as embalagens com diferentes estados de amadurecimento também são menos atrativas (Bushway *et al.*, 2008).

Os produtores responsáveis têm de ser treinados a fim de identificarem o estado de maturação adequado e evitarem danos no pós-colheita. A seleção é também efetuada no campo de colheita em simultâneo com o embalamento do produto, de modo a reduzir o manuseamento do fruto e consequente incidência de lesões. Só devem ser colocadas framboesas com pelo menos 3 g e que não possuam qualquer defeito, nas embalagens já destinadas para venda (Bushway *et al.*, 2008). Os requisitos de qualidade mínima são a cor forte e uniforme, a turgidez e a presença das drupéolas todas (Perkins-Veazie, 2016).

Como já foi referido anteriormente, é recomendado realizar a colheita durante a manhã com o objetivo de evitar uma elevada temperatura, e os frutos depois de colhidos devem ser efetivamente protegidos da luz solar (Horvitz, 2017). Como estes frutos pequenos são caracterizados pelo seu amadurecimento rápido, mas irregular na planta, é necessário proceder a colheitas com maior frequência (cada 2 dias) (Bushway *et al.*, 2008).

No pós-colheita, as framboesas devem ser submetidas a tratamentos de refrigeração, *pre-cooling*, o mais rapidamente possível para diminuir a taxa respiratória e o declínio da qualidade. A sua elevada taxa de respiração é o principal desafio durante o manuseamento pós-colheita. Pela análise da **Tabela 5** verifica-se o efeito da temperatura que exerce sob este processo metabólico. É vulgarmente aceite, que para cada hora depois da colheita custará um dia de validade, caso não seja aplicado o *pre-cooling* (Rom, *et al.*, 2015). Isto reforça que o produto seja selecionado e embalado no próprio campo de cultivo de modo a permitir prevenir longos períodos até ser submetido ao arrefecimento rápido.

Tabela 5 – Taxa respiratória da framboesa a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C
Taxa Respiratória (mg CO <sub>2</sub> /kg.h)	17	23	35	42	125

(Fonte: Perkins-Veazie, 2016)

O método de *pre-cooling* recomendado é o *forced air cooling* a temperatura de 1°C. O *room cooling* também pode ser utilizado como alternativa mais económica, no entanto o método anterior é capaz de remover os “7/8 do calor sensível” do produto em menos tempo. Apenas estes métodos são adequados devido à natureza muito frágil do fruto e à necessidade de evitar o contacto com a água. Durante este processo, as embalagens deverão ser arrumadas na câmara por forma a permitir boa circulação de ar e garantir um arrefecimento rápido (Rom, C. *et al.*, 2015; Horvitz, 2017; Bushway *et al.*, 2008).

Como não são sensíveis a danos pelo frio, podem ser mantidas a temperatura de cerca de 0°C. Contudo, apresentam grande sensibilidade a danos de congelação (ocorre o colapso dos tecidos celulares), restringindo assim este método de conservação (Wang, 1990).

No armazenamento por refrigeração, a temperatura ideal é entre os -0.5°C a 0°C, (Ahmad e Siddiqui, 2016; McGregor, 1987; Rom, C. *et al.*, 2015). Porém, segundo alguns estudos, a atividade antioxidante pode ser ampliada acima destes valores em vários cultivares, particularmente a 20°C. Foi observado que durante o armazenamento o conteúdo fenólico total aumenta, com uma acumulação substancial das antocianinas (Kalt *et al.*, 1999). Isto significa que os benefícios da atividade antioxidante na saúde podem ser preservados no pós-colheita.

É importante manter uma humidade relativa constante entre os 90-95%, para, por um lado, evitar desidratações e por outro, evitar o seu apodrecimento devido à condensação de humidade na superfície (Horvitz, 2017). Estas condições também impedem a proliferação de

fungos. O mais predominante na framboesa, é o “mofo cinzento” (*Botrytis cinerea*) responsável pela quebra de firmeza e pelo aparecimento de uma camada “poeirenta” na superfície, com perda da cor vermelha característica.

Ao longo da cadeia, para além da refrigeração, as framboesas podem ser eficientemente armazenadas sob atmosfera controlada ou atmosfera modificada. Os níveis recomendados de O<sub>2</sub> situam-se entre os 5-10% e de CO<sub>2</sub> entre os 15-20% (Kader, 1997). Através desta técnica é também possível abrandar a oxidação de carotenoides, flavonoides e de outros compostos fenólicos, preservando a atividade antioxidante.

É relevante referir que, embora o embalamento de framboesas sob atmosfera modificada demonstre ser benéfico na preservação do fruto, não é comum esta prática pois a prioridade centra-se na redução do tempo entre a colheita e o *pre-cooling*.

Por fim, as framboesas apresentam validade de 2-5 dias (dependendo do cultivar) durante o seu armazenamento (McGregor, 1987; Bushway *et al.*, 2008).

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Películas testadas

Foram testadas três películas, duas películas termoplásticas biodegradáveis à base de amido (TPS) (amostras A e B), e uma película de policloreto de vinilo (PVC) (amostra C), permitindo a comparação do desempenho das películas biodegradáveis com o da película convencional, existente no mercado (PVC). As duas películas de TPS diferenciam-se apenas pela sua data de produção, a fim de averiguar se as suas propriedades se mantêm ao longo de 6 meses, sendo a amostra A mais recente. Todos os materiais foram fornecidos pela empresa Silvex - Transformadora de Plásticos e Papéis Lda (Benavente, Portugal).

#### 3.2. Caracterização das películas

##### 3.2.1. Estabilização das amostras

Este procedimento teve como objetivo avaliar as propriedades das películas termoplásticas biodegradáveis à base de amido (TPS) e de policloreto de vinilo (PVC), quando estabilizadas a diferentes valores de humidade relativa.

As condições de humidade relativa testadas foram implementadas pela utilização de dessecadores com diferentes soluções salinas saturadas (**Tabela 6**). Amostras de cada película (círculos com 7 cm de diâmetro) foram colocadas nos diferentes dessecadores durante três semanas, período após o qual se considerou atingido o equilíbrio.

*Tabela 6 – Condições de humidade relativa e de atividade de água em cada dessecador*

Dessecador	HR (%)	$a_w$	Solução saturada	Fórmula Química
1	23,1	0,231	Acetato de Potássio	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$
2	53,4	0,534	Nitrato de Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	90,1	0,901	Barium Chloride 2-hydrate	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

##### 3.2.2. Medição da espessura

A espessura das películas foi medida utilizando um micrómetro digital (Mitutoyo, Japan).

### 3.2.3. Propriedades Mecânicas

#### 3.2.3.1. Tensão axial

As amostras estabilizadas nas condições descritas no *ponto 3.2.1.*, foram testadas usando um texturómetro (TA-XT2 of Table Micro System, UK), equipado com garras. Provete com dimensão de 5x2 cm foram presos às garras e esticados a uma velocidade de 1 mm/s. Foram testadas 10 réplicas para cada amostra. Os resultados permitiram calcular a tensão na rutura ( $\sigma_e$ ) e a deformação na rutura ( $\varepsilon_e$ ):

$$\sigma_e = \frac{Fe}{A} \left( \frac{N}{m^2} \right) \quad (eq. 1)$$

$$\varepsilon_e = \frac{Lf - Li}{Li} \quad (eq. 2)$$

Onde  $Fe$  é a força medida no ponto de rutura (N) e  $A$  é a área de seção reta do provete película que essa força está a ser aplicada ( $m^2$ ), que por sua vez é o produto da espessura da película,  $\delta$  (m), com a sua largura (m).  $Lf$  é o comprimento do provete no ponto de rutura (mm) e  $Li$  o seu comprimento inicial da película (mm).

#### 3.2.3.2. Teste de Perfuração

Os testes de perfuração também foram realizados no texturómetro (TA-XT2 of Table Micro System, UK) com as amostras estabilizadas já referidas. Durante este teste, foi determinada a força necessária para perfurar a película em função da distância percorrida pela sonda de perfuração. As amostras foram fixas com fita adesiva à plataforma com uma abertura de 10 mm de diâmetro e perfuradas com uma sonda de 2 mm de diâmetro a uma velocidade constante de 1 mm/s. Foram testadas 12 réplicas para cada amostra de dimensões de 3x3 cm. Os resultados permitiram calcular a tensão de perfuração ( $\sigma_p$ ) e a deformação da película ao perfurar ( $\varepsilon_p$ ):

$$\sigma_p = \frac{Fp}{A} \left( N/m^2 \right) \quad (eq. 3)$$

$$\varepsilon_p = \frac{L - Li}{Li} \quad (eq. 4)$$

Onde  $Fp$  é a força aplicada no instante de perfuração (N) e  $A$  é a área da película em que essa força está a ser aplicada ( $m^2$ ).

$L$  é a deformação máxima e  $Li$  o comprimento inicial da película (mm). Neste caso,  $L$  é calculado com base na seguinte equação:

$$L = \sqrt{Li^2 + d^2} \quad (eq. 5)$$

Em que  $d$  é a distância vertical que a sonda percorre (mm), de acordo com a **Figura 4**.

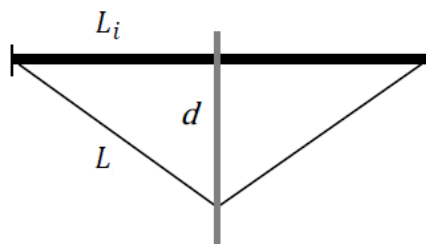


Figura 4 – Esquema do teste

#### 3.2.4. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade de vapor de água (mol/ms Pa) foi calculada gravimetricamente à temperatura de 24°C, em que se impôs uma diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados da amostra, provocando a sua transferência do meio de maior humidade relativa para o meio com menor humidade relativa.

As amostras foram seladas no topo de uma célula de vidro com um diâmetro de 40 mm e depois colocadas num dessecador contendo uma solução salina saturada e equipado com uma ventoinha para promover a circulação do ar. A temperatura e a humidade relativa do ar dentro do dessecador foram monitorizadas ao longo do tempo usando um Termo higrómetro (Vaisala, Finlândia).

A força motriz testada foi imposta usando uma solução saturada de  $Mg(NO_3)$  (RH = 53,4%) no interior da célula e uma solução saturada de  $CH_3COOK$  no exterior (RH = 22,5%). As películas foram previamente equilibradas a uma humidade relativa de 53,4%. O fluxo de vapor de água foi medido pesando a célula em intervalos de tempo regulares durante 8 horas e a permeabilidade ao vapor de água foi calculada pela seguinte equação:

$$WVP = \frac{N_w \times \delta}{\Delta P_w} \quad (\text{mol. m/m}^2 \cdot \text{s. Pa}) \quad (\text{eq. 6})$$

Onde  $N_w$  é o fluxo molar de vapor de água (mol/m<sup>2</sup>.s);  $\delta$ , espessura da película (m); e  $\Delta P_w$  é a diferença de vapor de água em ambos os lados da película (Pa) calculada da seguinte forma:

$$\Delta P_w = P_{w2} - P_{w3} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{eq. 7})$$

$P_{w2}$  é a pressão parcial de vapor de água junto à superfície interna da película e  $P_{w3}$  é a pressão parcial de vapor de água no exterior da caixa de Petri. O valor desconhecido de  $P_{w2}$  foi determinado pela equação 8, tendo em conta que em condições

padrão, o  $N_w$  calculado é igual ao fluxo de água que passa entre a camada de ar estagnado que separa a superfície do líquido da superfície da película (Alves *et al.*, 2010).

$$N_w = \frac{P}{R \times T \times z} D \times \ln \left( \frac{P - P_{w2}}{P - P_{w1}} \right) \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{s)} \quad (\text{eq. 8})$$

Onde  $P$  é a pressão atmosférica (Pa);  $R$  a constante dos gases (8,314 J.kmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>);  $T$  a temperatura (K);  $z$  a distância entre a película e a solução salina (m);  $D$  o coeficiente de difusão do vapor de água no ar e  $P_{w1}$  a pressão parcial do vapor de água em contacto com a superfície do líquido (Pa).

O valor de  $P_{w1}$  é obtido por:

$$P_{w1} = a_{w1} \times P_w^* \text{ (Pa)} \quad (\text{eq. 9})$$

Onde  $a_{w1}$  é a atividade da água da solução salina no interior da placa e  $P_w^*$  é a pressão de vapor de água pura (Pa). Por fim,  $P_{w3}$  é calculado através do valor da humidade relativa medido experimentalmente:

$$P_{w3} = \%RH \times \frac{P_w^*}{100} \text{ (Pa)} \quad (\text{eq. 10})$$

Neste estudo, a resistência à transferência de água no exterior da película foi desprezada, devido às condições hidrodinâmicas favoráveis promovidas pela ventoinha.

### 3.2.5. Propriedades Higroscópicas

#### 3.2.5.1. Adsorção de vapor de água

A adsorção de vapor de água das películas foi determinada usando um método gravimétrico. Foram colocadas três réplicas de cada película em dessecadores com diferentes valores de  $a_w$  (**Tabela 6**), mantidas à temperatura ambiente durante três semanas. A massa de cada réplica foi medida ( $m_1$ ) numa balança analítica com quatro casas decimais (Kern, England). Posteriormente, as amostras foram desidratadas numa câmara de vácuo com sílica gel a 50°C durante 24 horas, e depois pesadas novamente, a fim de se obter a sua massa seca ( $m_2$ ). A adsorção de vapor de água ( $X$ ) foi obtida da seguinte equação:

$$X (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (\text{eq. 11})$$

#### 3.2.5.2. Capacidade de absorção de água líquida

A capacidade de absorção de água ( $C_w$ ) consiste na massa de água líquida retida pelas amostras em relação à sua massa seca (eq. 12). Esta propriedade foi analisada submergindo as amostras das películas em água destilada durante 12 horas à temperatura

ambiente, procedendo-se depois à sua pesagem ( $w_1$ ), secagem nas mesmas condições que no método anterior, e nova pesagem ( $w_2$ ). A medição foi realizada em triplicado.

$$Cw (\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \times 100 \quad (\text{eq. 12})$$

### 3.2.6. Propriedades Óticas

A determinação das propriedades óticas foi efetuada usando um colorímetro (Minolta CTR-300, USA) e o espaço de cor CIEL\*a\*b\*, com os seguintes parâmetros:

- $L^*$ , que consiste na luminosidade, onde 100% corresponde à cor branca e -100% à cor preta;
- $a^*$ , que estabelece os valores da cor entre vermelho e verde;
- $b^*$  para os valores da cor entre azul e amarelo;
- $C^*$ , intensidade da cor;
- $h^\circ$ , tonalidade.

O colorímetro foi calibrado com um padrão branco, e analisaram-se 5 réplicas de 3x3 cm para todas as amostras.

Foram medidas as coordenadas anteriores, ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ), de cartolinas de cores diferentes (vermelho, verde e amarelo) e das mesmas com as películas em cima. Os valores de  $C^*$  e  $h^\circ$  foram calculados usando as seguintes equações:

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (\text{eq. 13})$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) * \frac{180}{\pi}, \text{ quando } a^* > 0 \text{ e } b^* > 0 \quad (\text{eq. 14})$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) * \frac{180}{\pi} + 180, \text{ quando } a^* < 0 \quad (\text{eq. 15})$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) * \frac{180}{\pi} + 360, \text{ quando } a^* > 0 \text{ e } b^* < 0 \quad (\text{eq. 16})$$

A diferença entre a cor das cartolinas cobertas e não cobertas pelas películas é dada pela equação 17:

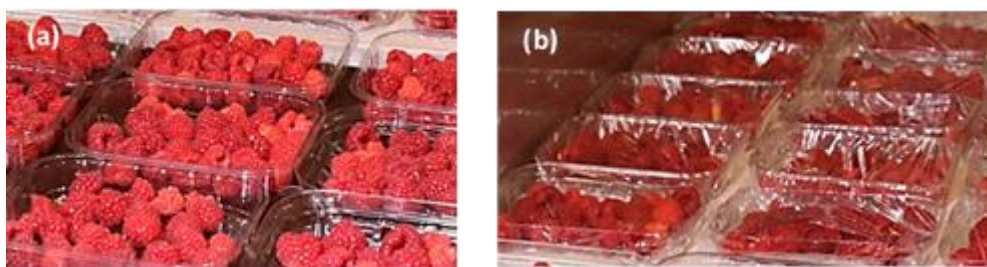
$$\Delta E = \sqrt{[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad (\text{eq. 17})$$

Onde  $\Delta E$  corresponde à variação da cor da cartolina quando esta se encontra sobreposta pela película em teste.



### 3.3. Efeito das películas na conservação de framboesas

A segunda parte do estudo consistiu na monitorização da qualidade das framboesas embaladas usando as películas de TPS e a de PVC. O produto foi adquirido embalado em embalagens rígidas transparentes de poliestireno, com tampa macroperfurada, contendo aproximadamente 80 g de framboesas. As tampas foram removidas e as embalagens foram fechadas aplicando as películas em estudo **(Figura 5 (a) e (b))**.



*Figura 5 - Embalagens utilizadas no ensaio de conservação de framboesas: (a) controlo, embalagens sem película, (b) embalagens com película*

A matéria-prima foi caracterizada à chegada em relação à taxa respiratória, textura, cor, acidez, pH e teor de sólidos solúveis. No mesmo dia, prepararam-se as amostras para o ensaio de conservação em condições refrigeradas à temperatura de 4°C.

Preparam-se três embalagens com cada tipo de película, e três embalagens sem película (controlo), para analisar em triplicado os vários parâmetros de qualidade em cada dia de amostragem (nos dias 1, 2, 3, 6, 8 e 10 de ensaio). Nestes dias, para além da textura, cor, acidez, pH e teor de sólidos solúveis, analisou-se também a perda de massa e o teor de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> da atmosfera interna da embalagem. Foi ainda realizada uma análise microbiológica nos dias 3 e 5 de ensaio.

#### 3.3.1. Taxa respiratória

As framboesas foram colocadas num frasco selado e a percentagem de CO<sub>2</sub> no interior foi medida um período de tempo definido usando um analisador de gás (Checkmate 9900, PBI Dansensor, Denmark). Calculou-se a taxa respiratória (*R*) pela seguinte equação:

$$R = \frac{\Delta CO_2}{100} \times V_f \times \frac{1000}{m} \times \frac{60}{t} \text{ (ml. CO}_2\text{Kg}^{-1}\text{h}^{-1}\text{)} \quad (\text{eq. 18})$$

Onde  $\Delta CO_2$  é a variação da composição em dióxido de carbono (%), considerando-se desprezável a %CO<sub>2</sub> logo após a selagem do frasco;  $V_f$ , volume livre dentro do frasco (ml);  $m$ , massa de framboesas (kg);  $t$ , tempo decorrido (h). O volume livre foi determinado através do enchimento do frasco com água antes de remover as framboesas. Esta medição foi realizada à temperatura ambiente e de 4°C.

### 3.3.2. Composição atmosférica na embalagem

Esta medição foi efetuada pela utilização de um de um analisador de gases (PBI Dansensor CheckMate 9900, Denmark), em que a agulha do aparelho foi inserida dentro da embalagem registando os teores de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

### 3.3.3. Textura

A textura foi avaliada através de um teste de compressão usando um texturómetro (TA-XT2 of Table Micro System, UK), equipado com uma sonda de 7 cm de diâmetro. As framboesas de cada amostra em estudo foram dispostas em cima de um papel absorvente, numa única camada, dentro de uma placa de Petri com um diâmetro de 10 cm. O teste de compressão foi efetuado a uma velocidade de 1 mm/s até atingir uma força de 54 N, registando-se a deformação em função do tempo.

Este ensaio permitiu determinar o trabalho necessário para atingir a força pré-definida, cujo valor é igual à área abaixo da curva Força (N) vs t (s). Foi ainda medida a massa de exsudado após a compressão, obtida pela diferença da massa do papel de filtro antes e após a compressão.

### 3.3.4. Perda de massa

A percentagem de massa perdida pela amostra reflete a perda de água para atmosfera e é dada pela seguinte equação:

$$\text{Perda total de massa (\%)} = \frac{m_1 - m_n}{m_1} \times 100$$

Onde  $m_1$  é a massa inicial e  $m_n$  a massa da amostra do dia  $n$ . Estas medições foram realizadas numa balança de precisão (com quatro casas decimais) (Precisa, Suíça).

### 3.3.5. Propriedades óticas

As framboesas de cada amostra foram trituradas e colocadas num recipiente opaco. A determinação das propriedades óticas foi então efetuada usando um colorímetro (Minolta CTR-300, USA) e o modelo CIELab. Tal como no ponto 3.2.6. foram obtidos os parâmetros L\*, a\*, b\*, C\* e °h. Foram realizadas cinco medições por amostra.

### 3.3.6. Acidez titulável

Pesou-se 5 g de amostra triturada para um Erlenmeyer. Adicionou-se 250 ml de água destilada fervida, o indicador, e procedeu-se à titulação com NaOH 0,1 M. A acidez foi expressa em % de ácido cítrico.

### 3.3.7. Medição do pH

A medição do pH foi executada nas trituradas, usando um medidor de pH (CRISON MICRO pH 2001).

### 3.3.8. Teor de Sólidos Solúveis

O teor de sólidos solúveis foi determinado usando um refratômetro digital (Pocket Refractrometer, Atago), com uma gota de líquido das framboesas previamente trituradas. O aparelho foi calibrado antes de cada medição e foram realizadas três medições para cada amostra.

### 3.3.9. Análise Microbiológica

As amostras foram analisadas em relação ao teor de mesófilos totais (ISO 6610) e bolores e leveduras (NP 3277-1). Usou-se o conteúdo de uma embalagem para cada tipo de película e para o controle, e as análises foram realizadas no dia de receção das framboesas (T0) e nos dias 3 e 5 do ensaio de conservação, no Laboratório de Microbiologia, Departamento dos Recursos Naturais, Ambiente e Território (DRAT) do ISA.

## 3.4. Análise Estatística

No tratamento estatístico dos resultados foi utilizado o IBM SPSS Statistics (IBM Corporation). Efetuou-se uma análise estatística básica para verificar a distribuição normal dos dados de cada variável estudada, rejeitar os *outliers* e agrupar os resultados mais prováveis. De seguida foram aplicados testes de ANOVA *post-hoc* (*p-value* <0,05) para comparar as médias obtidas. O teste aplicado dependeu da dimensão da amostra:

- Teste Fisher LSD – 3 ou menos réplicas para cada parâmetro;
- Teste Tukey HSD – 3 ou mais réplicas;
- Teste Scheffé– quando a dimensão das amostras era diferente e superior a 3.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das Películas

#### 4.1.1. Espessura

As películas testadas apresentaram espessuras semelhantes. A película biodegradável A apresentou uma espessura de  $0,008\pm0,005\text{mm}$ , a biodegradável B de  $0,006\pm0,005\text{mm}$  e a de PVC de  $0,007\pm0,005\text{mm}$ .

#### 4.1.2. Propriedades Mecânicas

##### 4.1.2.1. Ensaio de tensão axial

Os valores da tensão na rutura ( $\tau$ ) e da deformação na rutura ( $\epsilon$ ) para as amostras em estudo, estabilizadas a diferentes humidades relativas, estão representados nas **Figuras 6 (a) e (b)**.

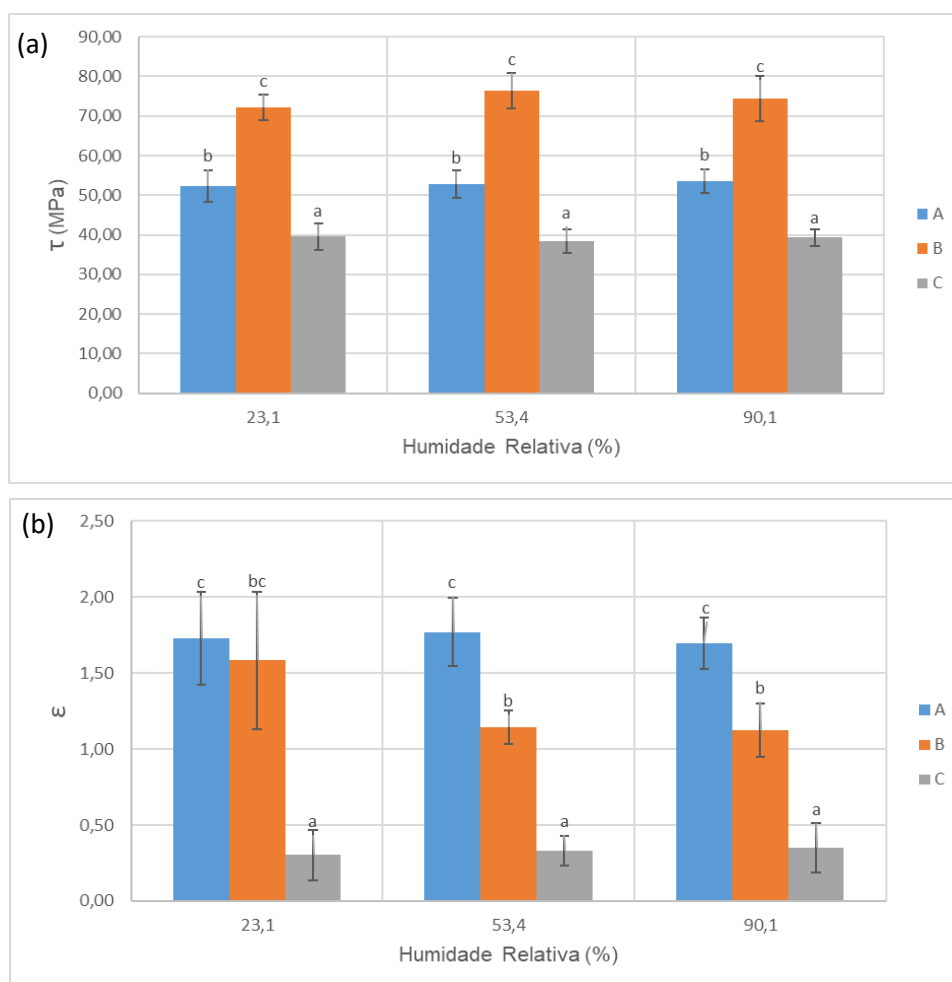


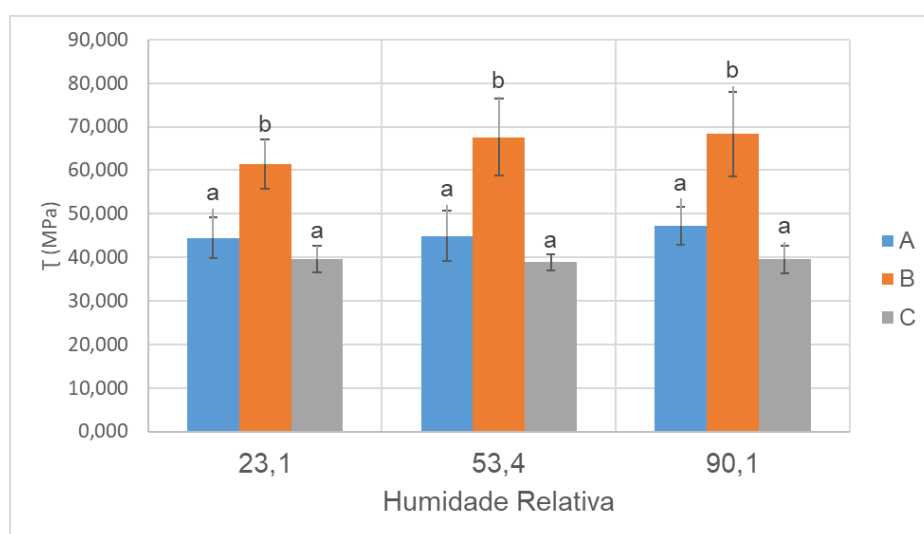
Figura 6 – Tensão na rutura (a) e deformação da rutura (b) em testes de tensão axial das películas equilibradas a diferentes valores de humidade relativa. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Scheffe test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película de PVC (barras verticais representam o desvio padrão)

Verifica-se que a variação da humidade relativa não teve impacto significativo em ambas as propriedades analisadas, indicando uma boa estabilidade mecânica destes materiais quando aplicados a produtos com  $a_w$  distintos ou em embalagens armazenadas a diferentes humidades relativas.

No caso da tensão na rutura, todas as películas evidenciaram diferentes valores entre si. Valores altos traduzem numa maior força para romper a película durante a sua extensão, sendo então mais resistentes. Isto significa que as películas à base de amido são menos suscetíveis a quebrar em comparação com a película de PVC. A diferença entre as amostras A e B poderá ser explicada pela data das suas produções, no qual especula-se que a amostra mais recente tenha sido sujeita a uma melhor homogeneização do material.

Em relação à deformação na rutura, as películas biodegradáveis são substancialmente mais resistentes (cerca de 6,5 vezes superior no caso da película à base de amido A) que a película de PVC, evidenciando uma maior flexibilidade do material.

O Módulo de Young de cada amostra é apresentado na **Figura 7**.



*Figura 7 – Aplicação do Modulus Young para as amostras A, B e C, a diferentes humidades relativas. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Scheffe test,  $\alpha=0,05$ ) A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película de PVC (barras verticais representam o desvio padrão)*

Este parâmetro também não varia significativamente com a humidade relativa de estabilização das películas, e apresentam um valor inferior para as amostras A e C, indicando também que estas películas são menos resistentes à deformação, ou por outras palavras, são menos rígidas.

#### 4.1.2.2. Ensaio de Perfuração

Foram calculados os valores da tensão de perfuração ( $\tau$ ) e da deformação das películas ao perfurar ( $\epsilon$ ) para as mesmas amostras em estudo, também estabilizadas a diferentes humidades relativas, que se encontram representados nas **Figuras 8 (a) e (b)**.

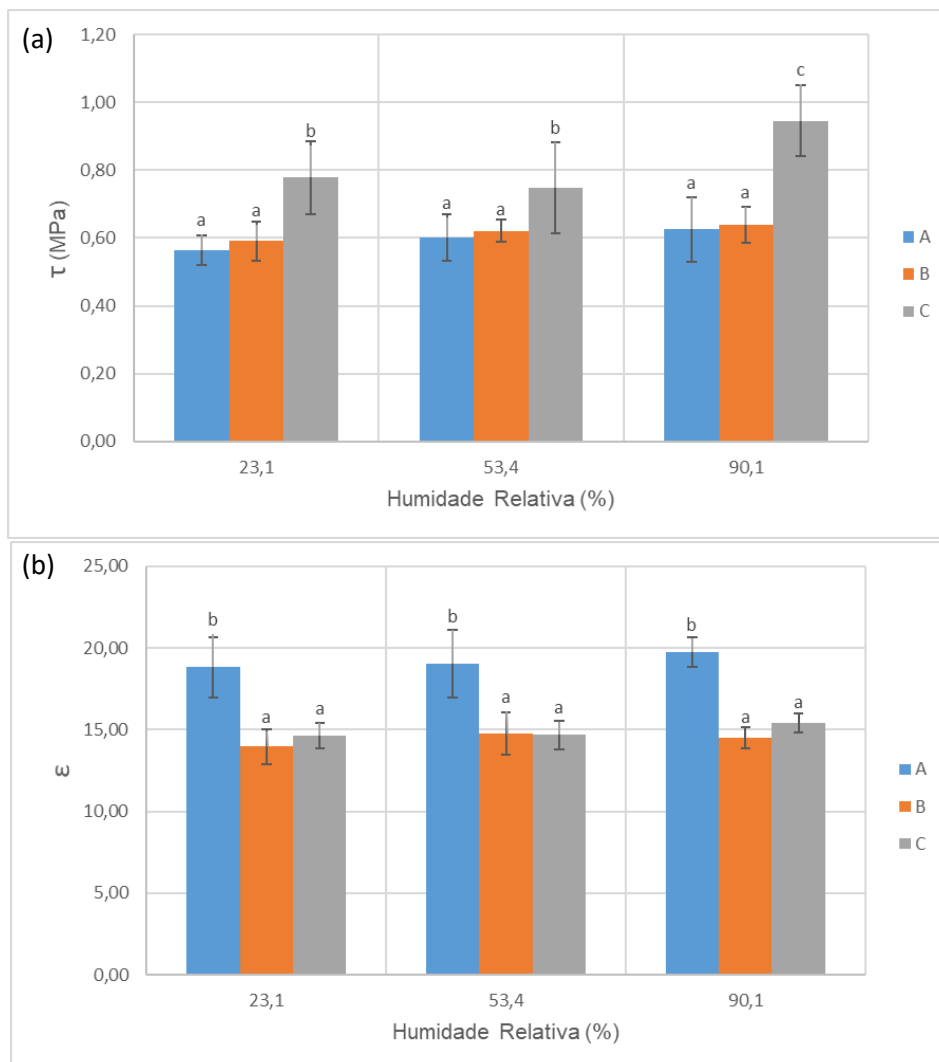


Figura 8 – Tensão (a) e deformação (b) na perfuração das películas à base de amido e PVC, equilibradas a diferentes valores de humidade relativa. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película PVC (barras verticais representam o desvio padrão)

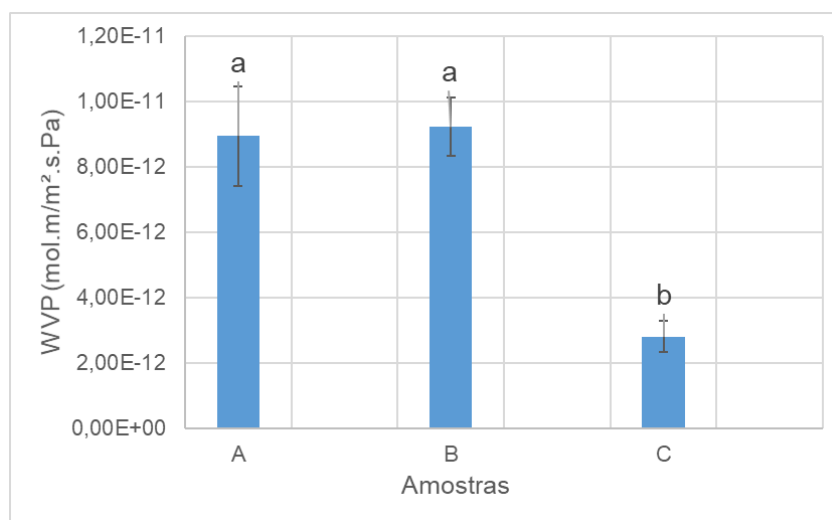
Novamente, a variação da humidade relativa não afeta as propriedades mecânicas (tensão e deformação) das películas quando sujeitas a perfuração, exceto no caso da amostra de PVC que apresenta uma tensão de perfuração ligeiramente superior.

As películas à base de amido A e B não evidenciam diferenças significativas entre si, e ambas possuem uma tensão de perfuração cerca de 37% inferior à da película de PVC (equilibrada a 90,1% de humidade).

Segundo a **Figura 8b**, a amostra A é a que apresenta menor resistência à deformação e como tal, é a mais elástica. O mesmo foi observado no ponto anterior, e consta-se que ao fim de pelo menos 6 meses (diferença entre as datas de produção) é expectável que ocorra uma redução significativa na flexibilidade das películas à base de amido.

#### 4.1.3. Permeabilidade ao vapor de água

Na **Figura 9** estão representados os valores de permeabilidade ao vapor de água das películas A, B e C.



*Figura 9 — Comparação da permeabilidade ao vapor de água das películas A, B e C. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Fisher LSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película de PVC (barras verticais representam o desvio padrão)*

As películas à base de amido A e B apresentam valores de permeabilidade idênticos entre si, e cerca de três vezes superior à permeabilidade da película de PVC. Este facto pode ser devido à composição das películas à base de amido que, segundo o fabricante, são constituídas por amido termoplástico, óleos vegetais e fibras de celulose. Esta formulação mais complexa pode favorecer a existência de espaços intermoleculares maiores nas películas obtidas, originando uma velocidade de transferência de vapor de água mais elevada. O facto de as películas biodegradáveis possuírem maior permeabilidade pode resultar numa maior percentagem de desidratação durante a conservação dos frutos em relação à película convencional. Deste modo, espera-se que se observe uma maior retenção de água nas framboesas embaladas com a película de policloreto de vinilo.

#### 4.1.4. Propriedades Higroscópicas

##### 4.1.4.1. Adsorção de vapor de água

Com a realização deste teste foi possível observar que não houve variação significativa entre os valores das massas das amostras das películas antes e depois do contacto com diferentes valores de humidade relativa (23,1%, 53,4% e 90,1%). Conclui-se que, tanto as películas à base de amido como a de PVC apresentam uma capacidade de adsorção de vapor de água praticamente nula. Este perfil pouco hidrofílico ajuda a explicar a manutenção das propriedades mecânicas dos materiais a diferentes valores de humidade relativa.

##### 4.1.4.2. Capacidade de absorção de água líquida

Através do registo das massas após a imersão em água destilada e após a secagem na estufa, verificou-se que os valores foram praticamente idênticos. Isto significa que as películas à base de amido e de PVC possuem uma capacidade de absorção de água,  $C_w$ , igual a 0%.

#### 4.1.5. Propriedades Óticas

Os parâmetros  $C^*$  e  $h^\circ$  das películas em estudo sobrepostas em cartolinas de cores diferentes encontram-se nas **Figuras 10 e 11**, respetivamente. A amostra O corresponde ao padrão de cada cor (cartolina sem película). Quanto mais afastados estiverem os valores de  $C^*$  e  $h^\circ$  para cada película em relação ao padrão respetivo, menos indicadas serão para o embalamento de produtos para os quais se pretende uma embalagem transparente.

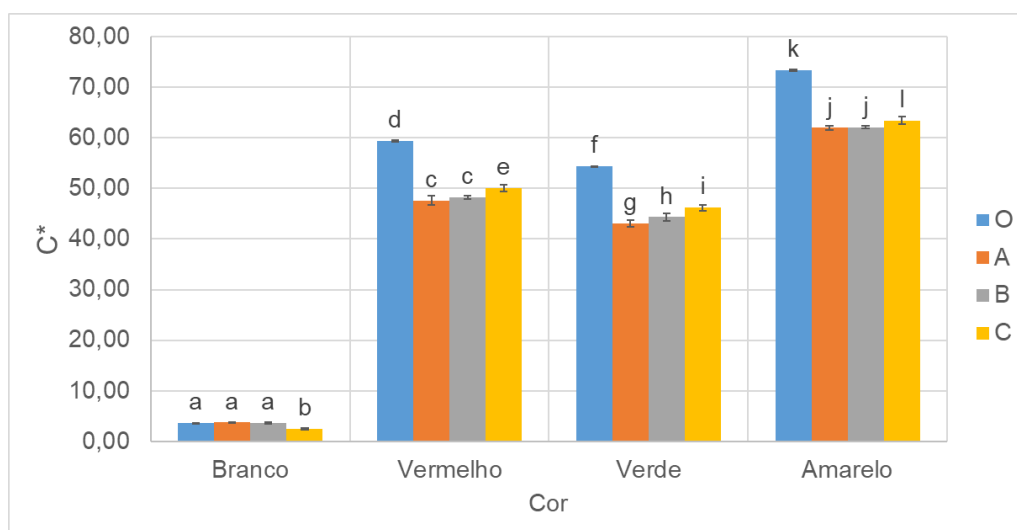


Figura 10 – Valores do  $C^*$  das cartolinas brancas, vermelhas, verdes e amarelas sobrepostas com as películas de TPS e PVC. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: O – cartolina sem película; A – com película à base de amido A; B – com película à base de amido B; C – com película de PVC (barras verticais representam o desvio padrão)



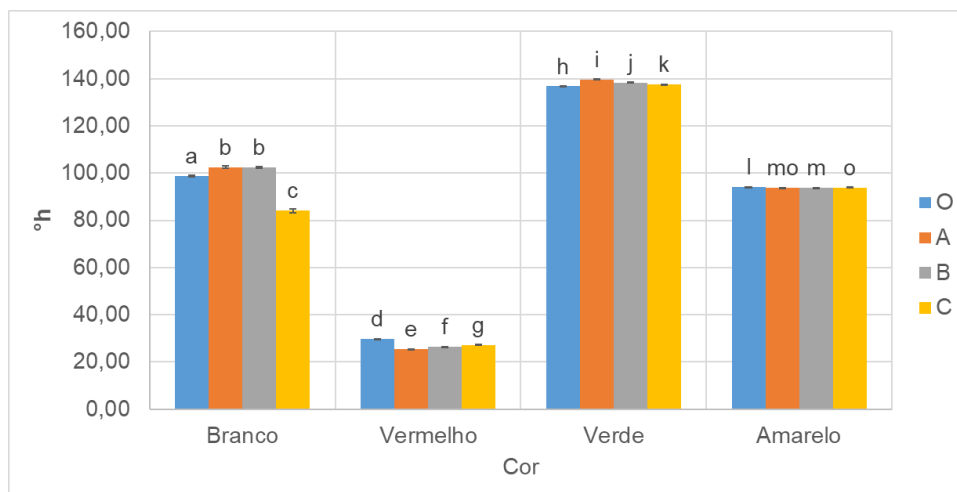


Figura 11 – Valores do %h das cartolinas brancas, vermelhas, verdes e amarelas sobrepostas com as películas de TPS e PVC. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: O – cor da cartolina sem película; A – com película à base de amido A; B – com película à base de amido B; C – com película de PVC (barras verticais representam o desvio padrão)

Segundo os gráficos acima, para as cores vermelho, verde e amarelo, verifica-se uma diminuição da intensidade da cor com a aplicação das películas sobre as cartolinas, com um efeito ligeiramente menor no caso da amostra C, em comparação com as outras amostras. Porém, a película de PVC a que mais difere da cartolina branca padrão.

Analisando a **Figura 12**, as películas quando sobrepostas nas cartolinas vermelha, verde e amarela, a variação total da cor poderá ser suficiente para alterar a cor dos produtos embalados de forma a ser perceptível a olho nu.

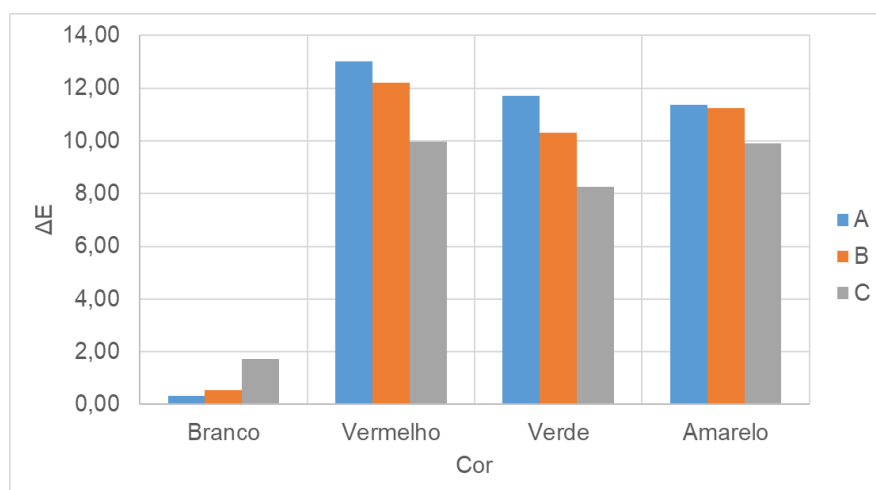


Figura 12 – Valores de  $\Delta E$  entre cartolinas sobrepostas e não sobrepostas com as películas para o branco, vermelho, verde e amarelo das películas de TPS e PVC. Legenda: A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película de PVC A – película termoplástica A; B – película termoplástica B; C – película convencional

## 4.2. Conservação da framboesa

### 4.2.1. Taxa respiratória

Os valores da taxa respiratória das amostras de framboesas medidos à temperatura ambiente e a 4°C encontram-se representados na **Tabela 7**.

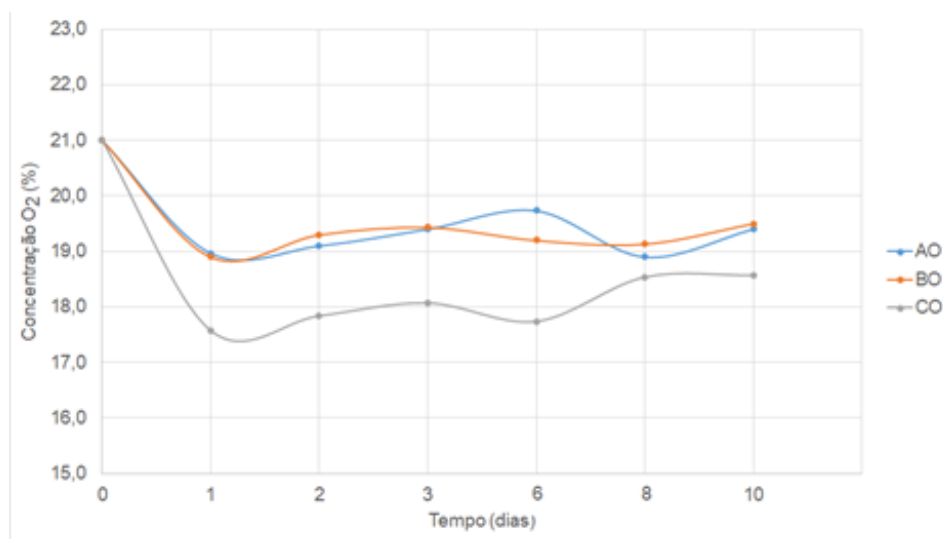
*Tabela 7 – Taxa respiratória da framboesa no dia da receção à temperatura ambiente e a 4°C*

Temperatura (°C)	Taxa respiratória (mlCO <sub>2</sub> /kg.h)	Desvio Padrão
20 - 22	64,6	6,8
4	24,8	3,2

Verifica-se que a framboesa apresenta uma taxa respiratória muito elevada, na mesma ordem de grandeza à reportada na bibliografia (Perkins-Veazie, 2016). A diminuição da temperatura ambiente para 4°C (temperatura do ensaio de conservação) resultou numa diminuição da taxa respiratória em cerca de 38%.

### 4.2.2. Composição da atmosfera interna da embalagem

A composição da atmosfera interna das embalagens foi medida ao longo do ensaio de conservação e pode ser observada nas **Figuras 13 e 14**.



*Figura 13 – Concentração do O<sub>2</sub> na atmosfera interna das embalagens de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C. Legenda: AO – O<sub>2</sub> nas embalagens com película à base de amido A; BO – O<sub>2</sub> nas embalagens com película à base de amido B; CO – O<sub>2</sub> nas embalagens com película de PVC*

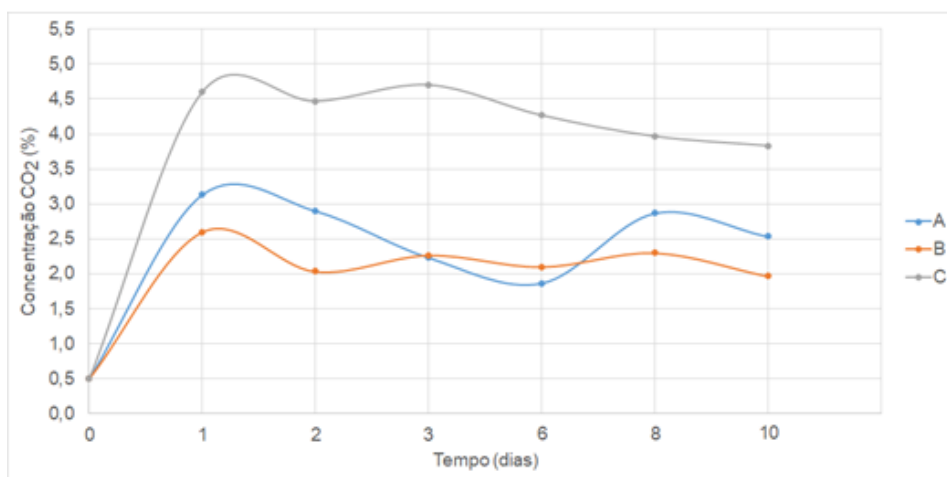


Figura 14 - Concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera interna das embalagens de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C. Legenda: A – CO<sub>2</sub> nas embalagens com película à base de amido A; B – CO<sub>2</sub> nas embalagens com película à base de amido B; C – CO<sub>2</sub> nas embalagens com película de PVC

A análise das Figuras 13 e 14 permite verificar que a atmosfera interna das embalagens se alterou ao longo do período de armazenamento, de forma idêntica com aumento da concentração de CO<sub>2</sub> e diminuição progressiva da concentração de O<sub>2</sub>. Esta variação deve-se à respiração celular dos frutos que, como confirmado anteriormente, é elevada mesmo em condições de refrigeração e à permeabilidade seletiva das películas. Em todos os casos a grande alteração ocorreu no primeiro dia de armazenamento. No caso das películas à base de amido ao fim do primeiro dia a atmosfera interna atingiu 19% de O<sub>2</sub> e cerca de 3% de CO<sub>2</sub> e pode considerar-se que se atingiu o equilíbrio em todos os casos. A película de PVC demonstrou ser menos permeável aos gases, pelo que implicou uma menor concentração de oxigénio e maior concentração de dióxido de carbono ao fim de um dia de conservação, 17,5% e 4,5% respetivamente.

#### 4.2.3. Perda de Massa

Na **Figura 15** está representada a perda de massa das framboesas nos diferentes tipos de embalagens ao longo do tempo de armazenamento sob refrigeração.

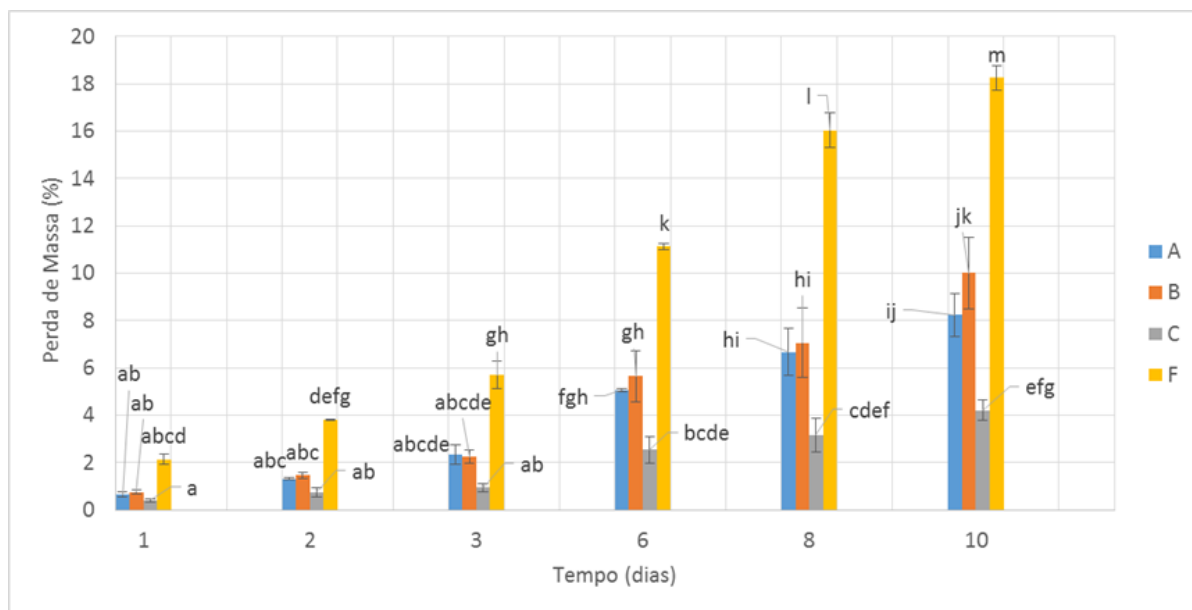


Figura 15 – Perda de massa das amostras de framboesa ao longo do tempo de conservação a 4°C. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – película à base de amido A; B – película à base de amido B; C – película de PVC; F – amostra sem película (barras verticais representam o desvio padrão)

Notoriamente a amostra sem película (F) apresenta a maior perda de massa ao longo do tempo (18% da massa inicial ao fim de 10 dias) devido à ausência de uma barreira que impedisse a transferência de água contida no fruto, sob a forma de vapor, para a atmosfera. A película de PVC é a que permite uma menor desidratação do produto, que perde no máximo 4% da massa inicial ao fim de 10 dias de ensaio. Por outro lado, as películas à base de amido, apesar de funcionarem como barreira à desidratação, o efeito é inferior à da película de PVC, registando uma perda total de 8-10%. Não foram verificadas diferenças significativas entre as amostras A e B.

A maior percentagem de retenção de água do fruto com a película de PVC está de acordo com os valores da permeabilidade ao vapor de água apresentados no *ponto 4.1.3.*, onde se verificou um valor de permeabilidade da película de PVC de cerca de três vezes inferior em relação à das películas de TPS.

#### 4.2.4. Avaliação da Textura

Os valores da deformação máxima e do trabalho realizado para atingir uma força de 54 N durante o teste de compressão da monocamada de frutos, estão apresentados nas **Figuras 16 e 17**, respetivamente.

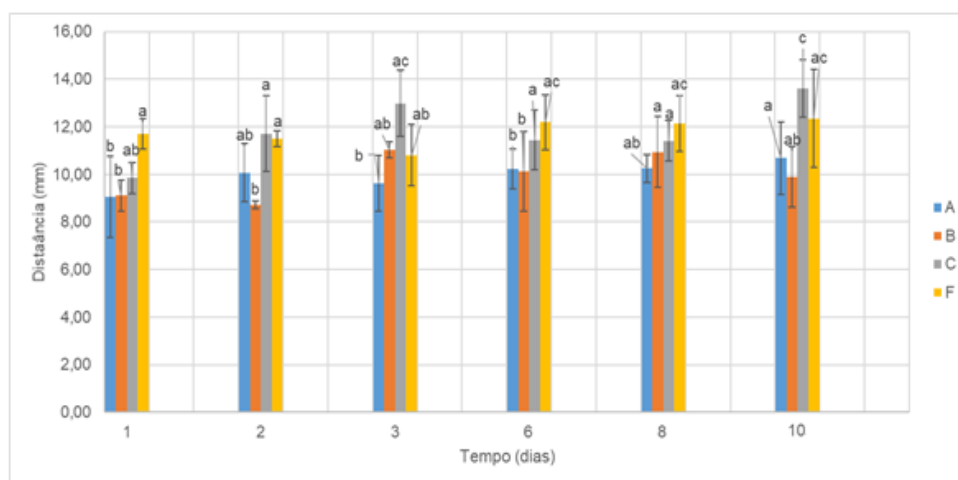


Figura 16 - Deformação da monocamada de framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°C (força máxima aplicada (54 N) durante o teste de compressão). Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Fisher LSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC; F – amostra sem película (barras verticais representam o desvio padrão)

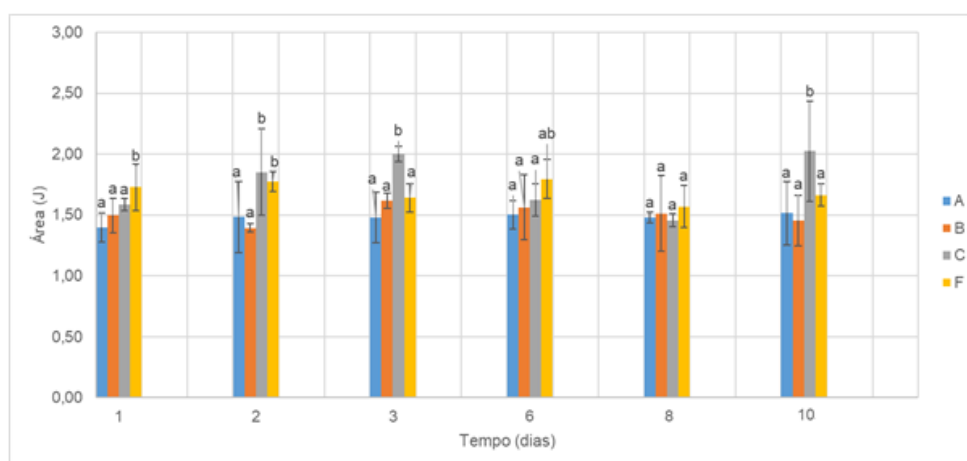


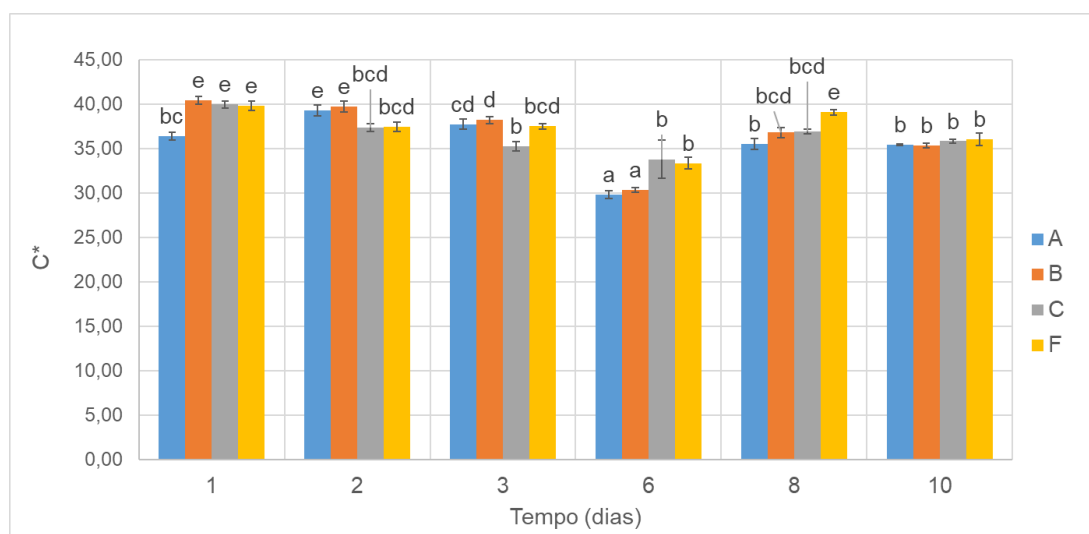
Figura 17 - Trabalho total realizado durante o teste de compressão da monocamada de framboesas até atingir a força de 54 N. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Fisher LSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC ; F – amostra sem película (barras verticais representam o desvio padrão)

Não obstante serem observadas algumas diferenças significativas, a deformação e o trabalho até atingir a força predefinida não variam substancialmente entre as amostras de cada dia de análise. Atendendo às diferenças de perda de massa observadas (Figura 15) seria de esperar diferenças maiores dos parâmetros que refletem a textura. Tal pode dever-se ao facto de a framboesa se tornar mais “elástica” por desidratação o que compensa, em parte, a perda de firmeza devida à turgescência.

Os resultados do teste de quantificação da percentagem de exsudado durante o período de ensaio foram bastante baixos para todas as amostras estudadas (<1,3% m/m). Verificou-se valores tendencialmente superiores de exsudado da amostra C que estão de acordo com os resultados de perda de massa apresentados no ponto anterior, uma vez que os frutos embalados com a película de PVC possuíam maior retenção de água. Porém, não foram detetadas diferenças significativas.

#### 4.2.5. Cor

Os valores dos parâmetros  $C^*$ ,  $a^*$  e  $\Delta E$  das framboesas embaladas pelas películas A, B e C encontram-se representados nas **Figuras 18, 19 e 20**.



*Figura 18 – Variação de  $C^*$  das framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ) Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC; F – amostra sem película (barras verticais representam o desvio padrão)*

Com exceção do primeiro dia, as framboesas embaladas com as películas biodegradáveis apresentaram valores de  $C^*$  semelhantes durante o estudo realizado. O mesmo se verificou para as amostras C e F, cuja única diferença verificada corresponde ao quinto dia. Seria esperado que as framboesas sem película apresentassem os valores mais baixos, tendo em conta que taxas de perda de água superiores, promovem a desidratação do fruto e respetiva redução de cor. O declínio do  $C^*$  no sexto dia em todas as amostras pode ser devido a uma variabilidade da matéria-prima, visto que ocorreu novamente o aumento destes no oitavo dia de análise. No geral, sucedeu-se uma ligeira redução da cor desde o primeiro até ao último dia e o tipo de película utilizado teve uma influência quase nula neste parâmetro.

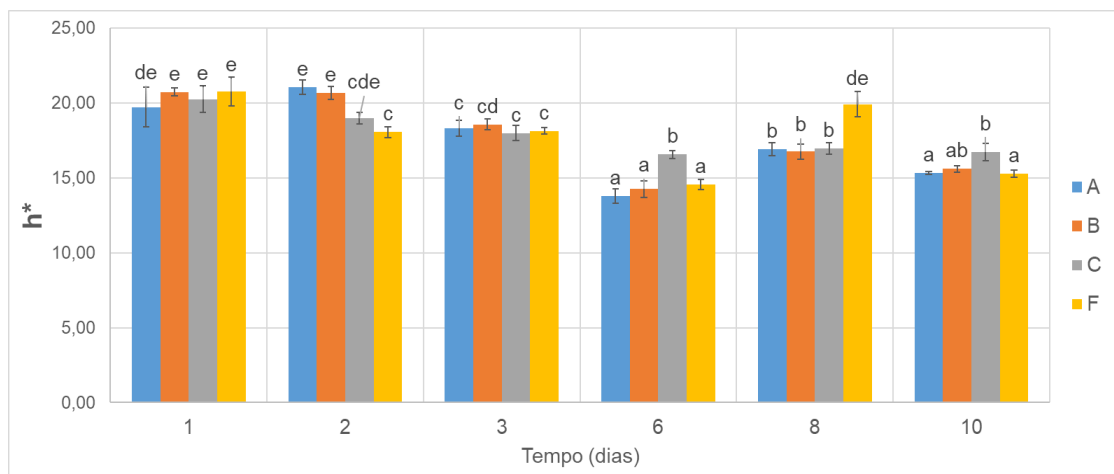


Figura 19 - Variação de  $h^{\circ}$  das framboesas ao longo do tempo de conservação a 4°. Diferentes letras indicam valores significativamente diferentes (post-hoc Anova Tukey HSD test,  $\alpha=0,05$ ). Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC; F – amostra sem película (barras verticais representam o desvio padrão)

Com base na **Figura 19**, a variação da tonalidade da cor das framboesas durante os dias é realçada e verifica-se que a película de PVC é a que melhor preserva este parâmetro. Tal como no gráfico anterior, considerou-se que os dados obtidos no sexto dia advêm de uma variabilidade da matéria-prima.

Os resultados obtidos da figura abaixo relacionam a variação da cor de cada dia de teste com a cor registada das framboesas no teste inicial ( $T_0$ ). Conclui-se que para a conservação das suas propriedades óticas, a película de PVC é a que possui melhores efeitos. Em concordância com o que foi já mencionado, foi detetada uma alta variabilidade registada no sexto dia de ensaio.

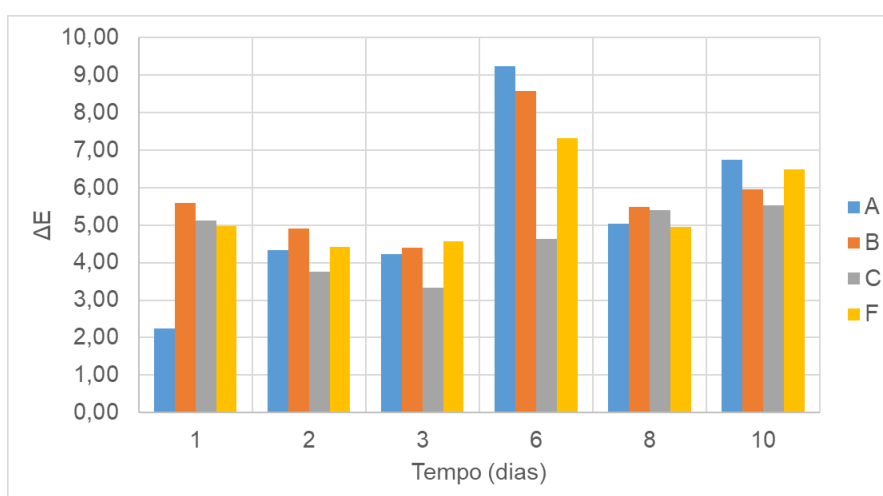


Figura 20 - Alteração da cor das framboesas em relação à cor inicial ao longo do tempo de conservação a 4°C. Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC; F – amostra sem película

#### 4.2.6. Acidez e pH

A framboesa é um fruto muito ácido (**Tabela 8**). A variação da acidez e do pH das framboesas embaladas com películas à base de amido A e B, com a película PVC e sem película não apresentou diferenças significativas ao longo do tempo de conservação sob refrigeração.

Tabela 8 – Valores médios de acidez e pH das amostras

	Média	Desvio padrão
Acidez (%)	2,0	0,13
pH	3,0	0,06

O pH baixo é fundamentado pela presença de ácidos orgânicos na composição das framboesas e pode apresentar vantagens na diminuição do desenvolvimento de microrganismos.

#### 4.2.7. Teor de Sólidos Solúveis

Não foram verificadas diferenças significativas entre as películas no que corresponde à variação do teor de sólidos solúveis (°Brix) no decorrer do período de ensaio para as framboesas embaladas com películas à base de amido A e B, com a película de PVC e sem película (**Tabela 9**). Embora fosse expectável que a amostra F apresentasse um teor mais elevado dado à maior taxa de perda de água, (devido à ausência de uma barreira que reduzisse as respetivas perdas), as diferenças não foram estatisticamente relevantes.

Tabela 9 - Valores médios do teor de sólidos solúveis das amostras

	Média	Desvio padrão
°Brix	11,2	0,5

#### 4.2.8. Análises Microbiológicas

Os resultados dos testes microbiológicos realizados encontram-se na **Tabela 10**. Verifica-se a presença de bolores acima dos níveis satisfatórios em todos os casos. Isto foi evidenciado ao longo do estudo, onde era predominante a visualização de “mofo cinzento” em alguns frutos nas várias amostras. Dado a natureza suscetível deste fruto para fungos, especula-se que o período de tempo até as amostras serem conservadas no frio seja a principal causa destes valores elevados. De acordo com estes dados observa-se para os frutos nas embalagens com as películas termoplásticas A e B, valores ligeiramente mais



reduzidos do número de colónias de mesófilos do que para os frutos embalados com a película PVC. Isto pode traduzir-se como uma melhor inibição por parte destas películas, contudo seria necessário a realização de mais análises microbiológicas ao longo dos 10 dias de ensaio para confirmar esta hipótese. O mesmo pode-se verificar com as colónias de leveduras, onde predominam valores superiores para os frutos embalados com a película de PVC e, como seria de esperar, muito superiores na amostra F, sem embalagem, ultrapassando o limite aceitável.

*Tabela 10 – Mesófilos, bolores e leveduras das amostras de framboesas no dia, ao terceiro e ao quinto dia de conservação a 4°C. Legenda: A – Embalagem com película à base de amido A; B – Embalagem com película à base de amido B; C – Embalagem com película de PVC; F – amostra sem película*

Amostras	Dias de armazenamento	Mesófilos (UFC/g)	Bolores (UFC/g)	Leveduras (UFC/g)
T0	0	985	$5,55 \times 10^4$	$3,10 \times 10^4$
A	3	115	$8,15 \times 10^4$	$2,50 \times 10^4$
	5	75	$6,25 \times 10^4$	$9,75 \times 10^4$
B	3	130	$9,50 \times 10^4$	$2,16 \times 10^5$
	5	75	$4,30 \times 10^4$	$2,50 \times 10^5$
C	3	165	$4,30 \times 10^4$	$1,57 \times 10^5$
	5	120	$3,45 \times 10^4$	$7,45 \times 10^5$
F	3	505	$6,90 \times 10^4$	$2,00 \times 10^4$
	5	120	$5,70 \times 10^4$	$4,55 \times 10^6$
Valor Guia (INSA, 2005)	-	Satisfatório $\leq 10^4$ UFC/g	Satisfatório $\leq 10^3$ UFC/g	Aceitável $10^2$ - $10^5$ UFC/g

## 5. Conclusões

A realização deste trabalho permitiu retirar algumas conclusões quer sobre a caracterização das películas quer sobre o comportamento das mesmas quando aplicadas na conservação sob refrigeração de framboesas.

As películas à base de amido apresentaram maior resistência aos testes de extensão do que a de PVC, sendo isto uma vantagem tendo em conta a função destes materiais. Contudo, nos testes de perfuração verificou-se o contrário, sendo a amostra C é a menos suscetível para danos desta natureza. Para ambos os testes às propriedades mecânicas, notou-se uma redução significativa na elasticidade das películas à base de amido ao longo de pelo menos 6 meses. É de realçar, que a amostra B é a que possui maior extensibilidade, o que também suscita algumas questões na produção dos lotes. A variação da percentagem de humidade relativa não teve qualquer impacto nestes resultados.

A película de PVC demonstrou constituir uma barreira mais intensa ao vapor de água, não se tendo registado diferenças significativas, no que respeita este parâmetro, entre as películas biodegradáveis com diferentes datas de produção. A formulação mais complexa das películas à base de amido poderá favorecer a transferência do vapor de água devido à existência de maiores espaços intermoleculares na sua estrutura. Isto foi confirmado durante a conservação das framboesas, onde a diferença mais significativa consistiu na perda de massa ao longo do tempo de conservação. Tendo em conta a maior barreira ao vapor de água observada para a película de PVC, ocorreu uma maior retenção de água no fruto com a consequente menor perda de massa. Nos frutos embalados com as películas biodegradáveis registou-se maior perda de massa, o que pode constituir o maior constrangimento para a introdução das películas biodegradáveis em estudo.

Em termos de propriedades higroscópicas, todas as amostras apresentaram capacidade nula de adsorção de vapor de água e absorção de água. O perfil pouco hidrofílico fundamenta a manutenção das propriedades mecânicas dos materiais aos diferentes valores de humidade relativa testados.

De acordo com os resultados alcançados, conclui-se que a película termoplástica à base de amido estudada demonstra potencial como uma alternativa viável à película de policloreto de vinilo para a conservação de framboesas. Conclui-se ainda que a película termoplástica à base de amido apresenta boa estabilidade

## 6. Bibliografia

- Ahmad, M.S., Siddiqui, M.W. 2016. Postharvest Quality Assurance of Fruits. Springer International Publishing. Switzerland. Chap. 2, Factors Affecting Postharvest Quality of Fresh Fruits, pp. 8-17, 117.
- Almeida, D. 2005. Manuseamento dos Produtos Hortofrutícolas. 1ª edição, SPI - Sociedade Portuguesa de Inovação Consultadoria Empresarial e Fomento da Inovação, S.A., Porto, pp. 13-15, 29, 53-56, 66, 81
- Alves, V. D., Costa, N., & Coelho, I. M. 2010. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. Carbohydrate Polymers, 79, pp. 269–276.
- Apra, E.; Biasoli, F.; Gasperi, F. 2015. Volatile Compounds of Raspberry Fruit: From Analytical Methods to Biological Role and Sensory Impact. Int. J. Mol. Sci., 20, pp. 2445-2474.
- Becker, B.R. and Fricke, B.A. 1996. Transpiration and respiration of fruits and vegetables. In New Developments in Refrigeration for Food Safety and Quality, International Institute of Refrigeration, Paris, France, pp. 1-3.
- Bordonaba, J.G. 2010. Towards a better understanding and new tools for soft fruit quality control. Cranfield University, pp. 389, 396.
- Briassoulis, D. 2004. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. Journal of Polymers and the Environment, 12(2), pp. 65-81.
- Bushway, L., Pritts, M., Handley, D. 2008. Raspberry and Blackberry Production Guide for the Northeast, Midwest, and Eastern Canada. Natural Resource, Agriculture, and Engineering Service (NRAES). New York, USA, pp. 133-135.
- Çekiç, C. and Ozgen, M. 2010. Comparison of antioxidant capacity and phytochemical properties of wild and cultivated red raspberries (*Rubus idaeus* L.). Journal of Food Composition and Analysis. Vol. 23, pp. 540-544.
- Ellis, M.J. 1994. The methodology of shelf life determination: In Man, C.M.D. and Jones, A.A (Ed.) Shelf Life Evaluation of Foods, UK. pp. 32
- Farber, J. M., 1991. Microbiological Aspects of Modified-Atmosphere Packaging Technology - A Review. Journal of Food Protection, Vol. 54. pp. 59

- Frost, K. 2010. Thermoplastic Starch Composites and Blends. A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Australia: School of Applied Sciences – College of Science Engineering and Health – RMIT University, pp. 1, 6, 15
- Fukuda, K. 1994. Biodegradable plastics and polymers. *Studies in polymer science*, 12.
- Gould, G. W. 1989. In: *Mechanisms of Action of Food Preservation Procedures*, pp. 2–10
- Hernandez, J. 1997. Food Packaging Materials, Barrier Properties, and Selection: In Valentas, K., Rotstein, E., Singh, R.P., *Handbook of Food Engineering Practice*, pp. 298, 305
- Horvitz, S. 2017. *Postharvest Handling of Berries*. IntechOpen, pp. 108, 112
- Kader, A. A. (editor) 2002. *Postharvest Technology of horticultural crops*, third edition. University of California Agricultural and Natural resources, Publication 3311; Third Edition.
- Kader, A.A. and Barret, D. 2004. Classification, Composition of Fruits, and Postharvest Maintenance of Quality. *Processing Fruits: Second Edition: Science and Technology*. IN: Barrett, D., Somogyi, L., Ramaswamy, H. (eds.) pp. 13-15.
- Mangaraj, S., Goswami, T. 2009. *Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables for Extending Shelf-Life: A Review*. *Fresh Produce* (3), Global Science Books, pp. 3.
- McGregor, Brian M. 1987. *Tropical Products Transport Handbook*. U.S. Department. Washington, USA, pp. 34, 41, 63, 66, 70-72, 117.
- Mishra, V. and Gamage, T.V. 2007. *Postharvest Physiology of Fruit and Vegetables*: In Rahman, M.S. *Handbook of Food Preservation*. Second Edition. Food Science and Technology, pp 20, 22, 24, 27, 28, 35
- Mishra, V. and Gamage, T.V. 2007 *Postharvest Handling and Treatments of Fruits and Vegetables*: In Rahman, M.S. *Handbook of Food Preservation*. Second Edition. Food Science and Technology, pp. 55-56.
- Perkins-Veazie, P. 2016. Raspberry. Gross, K.C., Wang, C.Y & Saltveit, M. (Eds). *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks*. Agriculture Handbook Number 66. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Washington, DC. pp. 530.
- Rahman, M. S. 2007. *Handbook of Food Preservation*. Second Edition. Food Science and Technology, pp 3-7.

Ramaswamy, H. S. 2015. Post-harvest Technologies of Fruits & Vegetables. DEStech Publications, Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, pp. 2, 34, 212-214.

Rom, C. et al. 2015. Sustainability of Blackberries & Raspberries, A Self-Assessment Workbook for Growers, 2nd Edition, pp. 43-46.

Saltveit, M. 1999. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. *Postharvest Biology and Technology* 15, pp. 279–292

Sariburun, E.; Sahin, S.; Demir, C.; Türkben, C.; Uylaser, V. 2010. Phenolic content and antioxidant activity of raspberry and blackberry cultivars. *Journal Food Science*, pp. 328-332.

Singh, R.P., 1994. Scientific principles of shelf life evaluation: In Man, C.M.D. and Jones, A.A (Ed.) *Shelf Life Evaluation of Foods*, UK, pp. 3, 4, 7, 61, 74.

Skrovankova, S.; Sumczynski, D.; Mlcek, J.; Jurikova, T.; Sochor, J. Bioactive compounds and antioxidant activity in different types of berries. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, pp. 24673–24706.

Tharanathan R. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, 14 (3), pp. 72-73.

Thompson, J.F., F.G. Mitchell., T.R. Rumsey, et al. 1998. Commercial cooling of fruits, vegetables, and flowers. *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks*. Agriculture Handbook Number 66. United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Washington, DC, pp. 11-17.

Wang, S.; Lin, H. 2000. Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. *Journal Agriculture Food Chemistry* 48, pp. 140.

Wang, C.Y. 1990. *Chilling Injury of Horticultural Crops*, CRC Press, Boca Raton FL, pp. 313.

Zagory, D. and Kader, A. A. 1989. *Quality Maintenance in Fresh Fruits and Vegetables by Controlled Atmosphere*, pp. 175-177.

Zeman S. and Kubik L. 2012. Evaluation of Oxygen Permeability of Polyethylene Films. *Techn. Sc.*,15 (2), pp. 331-345.